EM ↑ 26

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

1959 JAN 7

Т. XXII №12

1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Т. XXII 1958 № 12

ДЕКАБРЬ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Чл.-корр. АН СССР **Б. С. Джелепов** (главный редактор),
д-р физ.-мат. наук **П. А. Бажулин** (зам. главного редактора),
канд. физ.-мат. наук **Ю. В. Хольнов** (зам. главного редактора)

Председатель Оргкомитета II Всесоюзного совещания
по сегнетоэлектричеству чл.-корр. АН СССР **Б. М. Вул**

Материалы II Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству
под общей редакцией канд. физ.-мат. наук **И. С. Желудева**,
канд. физ.-мат. наук **С. В. Богданова**, д-ра физ.-мат. наук **Н. С. Новосильцева**
и канд. физ.-мат. наук **Г. М. Коваленко**

Адрес редакции: Москва, Б—64, Подсосенский пер., 21, Издательство АН СССР

Т-13102 Подписано к печати 10/XII-1958 г. Тираж 3050 экз. Заказ 1070
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 4,0 Печ. л. 10,96+2 вкл. Уч.-изд. л. 12,0

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Материалы II Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству

Ростов-на-Дону, 12—20 ноября 1957 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Р. Е. ПАСЫНКОВ

К ВОПРОСУ О КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Данная работа представляет собой попытку рассмотрения некоторых аспектов развития квантовомеханической теории сегнетоэлектричества.

В настоящее время известны две посвященные сегнетоэлектричеству работы, в которых используется аппарат квантовой механики, — теория Баррета [1] и так называемая электронная теория Джейнса — Вигнера [2]. В основе представлений, развиваемых этими авторами, лежат два существенно различных механизма.

Теория Баррета сводится, по существу, к квантовомеханической обработке модели ангармонических осцилляторов Слейтера [3]. Существование спонтанной поляризации объясняется смещением из центрального положения ионов Ti или Sr, которые совершают независимые ангармонические колебания внутри неподвижного кислородного октаэдра.

Физический механизм, лежащий в основе электронной теории Джейнса—Вигнера, в известном смысле противоположен развитому в работе Баррета.

В [2] квантовомеханические эффекты учитываются только при рассмотрении состояний электронной структуры комплекса сегнетоактивных ионов. Возмущение этой структуры и является источником спонтанной поляризации. Смещениям ионов отведена скромная роль — по существу такая же, как в [1 и 3] деформациям электронных оболочек.

Основные предпосылки электронной теории встречают ряд возражений [4]. Наиболее серьезным затруднением, на наш взгляд, является невозможность объяснения частотного релаксационного эффекта, при котором ε уменьшается в сотни раз. Вместе с тем доказанная Джейнсом принципиальная возможность возникновения спонтанной поляризации в результате только самопроизвольных деформаций электронных оболочек является важным результатом, который нельзя игнорировать при построении микроскопической теории.

Таким образом представляется целесообразным совместное рассмотрение обоих источников сегнетоэлектричества — электронного и ионного. В качестве первого шага в этом направлении может быть предложена следующая модель.

Сегнетоактивный комплекс ионов (в случае структуры типа перовскита — кислородный октаэдр и центральный ион) рассматривается как независимая молекула. Взаимодействие этих молекул друг с другом учитывается путем введения эффективного поля, действующего на частицу:

$$\mathbf{F}_{efj} = \nu_j' \mathbf{E} + \sum_j \beta_{kj} (\mathbf{P}_i + \mathbf{P}_e), \qquad (1)$$

где $\mathbf{P}_i$ — составляющая поляризации, обусловленная смещениями ионов, а $\mathbf{P}_e$ — электронная поляризация, $\mathbf{E}$ — приложенное поле, ν_j и β_{kj} — константы.

Отдельные ионы, входящие в молекулу, могут совершать ангармонические колебания.

Рассмотрим оператор Гамильтона для такой системы микрочастиц:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\sum_j - \frac{h^2}{4\pi^2 m_j}\nabla_j^2 + \sum_{jk} a_{jk}x_j x_k - \sum_j q_j F_j x_j + \\ + \sum_{jkl} c_{jkl}x_j x_k x_l + \sum_{jklm} b_{jklm}x_j x_k x_l x_m, \qquad (2)$$

где x_j — смещения частицы, m_j — ее масса. Индексы j, k, l, m зависят как от номера частицы, так и от номера координаты, определяющей смещение соответствующей микрочастицы из положения равновесия.

Если в (2) отбросить члены, имеющие степень более высокую, чем $x_i x_k$, а также смешанные «электронно-ионные» члены, и ввести нормальные координаты, то $\hat{H}$ выразится в виде функции квадратов нормальных координат. В этом случае имеет место аддитивность энергий частиц и тогда

$$Z = \frac{1}{N!}(Z_e \cdot Z_i)^N,$$

где

$$Z_e = \sum_{jkl} \exp\left\{-\frac{W_{ejkl}}{kT}\right\},$$

$$Z_i = \sum_{jkl} \exp\left\{-\frac{W_{ijkl}}{kT}\right\},$$

W_{ejkl} и W_{ijkl} — соответствующие матричные элементы.

В этом приближении сегнетоэлектричество может возникнуть только за счет электронных эффектов, поскольку здесь получается, как в [2], уравнение состояния, линейное относительно ионной поляризации. Чтобы учесть ионный источник спонтанной поляризации, необходимо в выражении для $\hat{H}$ учесть также члены, относящиеся к смещениям ионов более высоких порядков (но без смешанных электронно-ионных членов). Эта задача решается в рамках теории возмущения — аналогично [1] — и представляет известный шаг вперед, поскольку в этом случае уравнение состояния является нелинейным как в отношении электронной, так и ионной составляющих полной поляризации; иначе говоря, учитываются оба источника сегнетоэлектричества и при этом здесь не делается более грубых, чем в [1 и 2], допущений. Так же как и в этих работах, электронные и ионные состояния связаны друг с другом только через эффективное поле. Непосредственный учет корреляции этих состояний приводит к необходимости применять $\hat{H}$ в общем виде (см. (2)) и требует определения коэффициентов взаимодействия c_{jkl} и b_{jkln}. Эта задача представляет собой сложную проблему, так как требует теоретического решения вопроса о природе связей между структурными элементами элементарной ячейки сегнетоэлектрика.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Barret J. H., Phys. Rev., 86, 118 (1952).
2. Janes E., Ferroelectricity.— Princeton University Press, 1953.
3. Slater J. S., Phys. Rev., 78, 748 (1950).
4. Пасынков Р. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 340 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. В. ЛЯГИН и Я. И. ГЕЙВАШОВИЧ

К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Физические свойства многих сегнетоэлектриков (в том числе и титаната бария) весьма сильно меняются под влиянием даже слабых внешних воздействий. В некоторых случаях связанные с этим нелинейные эффекты столь значительны, что ими нельзя пренебрегать. Нелинейные эффекты в сегнетоэлектриках, связанные с зависимостью диэлектрической постоянной от напряженности внешнего электрического поля, обсуждались еще в работе [1]. Эта нелинейность в дальнейшем рассматривалась как с теоретической, так и с экспериментальной стороны в работах [2—4] и др.

Теория [1,5—7], в которой не учитывается доменная структура, приводит к правильному порядку величины диэлектрической постоянной и в основном объясняет наблюдающуюся на опыте зависимость ее от температуры. Однако попытка объяснить в рамках однодоменной термодинамической теории петлю гистерезиса [7, 8] оказалась менее удачной — получилось заведомо большее значение коэрцитивной силы, нежели наблюдаемое на опыте. Очевидно, в гистерезисных явлениях большую роль играет доменная структура. Смещение доменных границ и образование новых доменов способно обеспечить переход кристалла из состояния, в котором вектор поляризации **P** антипараллелен полю, в состояние, в котором **P**||**E**, значительно раньше, чем первое из состояний станет термодинамически неустойчивым для кристалла в целом. Тем не менее, повышенный интерес к доменной структуре (особенно титаната бария), хотя и привел уже к некоторому выяснению закономерностей этого явления, но и способствовал также, как нам кажется, переоценке ее роли в сегнетоэлектрических явлениях со стороны некоторых исследователей. Вероятно, доменная структура, по крайней мере в области малых полей, играет подчиненную роль, и можно ожидать, что здесь приближенно применима термодинамическая теория однодоменного монокристалла.

В настоящей работе в рамках термодинамической теории однодоменного монокристалла рассматривается вопрос о зависимости компонент тензора диэлектрической восприимчивости от напряженности внешнего электрического поля в области малых полей.

Обычно при вычислении компонент тензора диэлектрической восприимчивости

$$\varkappa_{ni} = \frac{\partial P_n}{\partial E_i} \qquad (1)$$

ограничиваются линейной зависимостью вектора поляризации от напряженности электрического поля [1, 5, 6, 9]. При этом, конечно, эти компоненты получаются постоянными. Для того чтобы получить зависимость восприимчивости от поля, необходимо учесть нелинейную зависимость поляризации от поля.

Ограничиваясь квадратичными членами, положим*

$$P_n(E_x,\ E_y,\ E_z) = P_{0n} + \varkappa^0_{ni}E_i + g_{nik}E_iE_k. \qquad (2)$$

Таким образом, из (1) и (2) имеем

$$\varkappa_{ni}(E_x,\ E_y,\ E_z) = \varkappa^0_{ni} + (g_{nik} + g_{nki})E_k. \qquad (3)$$

Здесь под дважды повторяющимися индексами подразумевается суммирование, причем индексы i, k независимо друг от друга пробегают значения x, y, z и $n = x, y, z$.

Соотношение (3) можно истолковать следующим образом: в принятом приближении компоненты тензора диэлектрической восприимчивости представляются в виде суммы двух членов. Первое слагаемое есть начальная восприимчивость; второе слагаемое можно назвать индуцированной восприимчивостью**. Она линейным образом зависит от поля. Легко показать, что коэффициенты g_{nik} образуют тензор третьего ранга, симметричный по всем трем индексам. Они вычисляются обычным образом из условия минимума термодинамического потенциала, который для монокристалла типа титаната бария имеет вид [5]:

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta_1 P^4 + \beta_2(P_x^2P_y^2 + P_y^2P_z^2 + P_z^2P_x^2) + \frac{1}{3}\gamma_1 P^6 +$$

$$+ \gamma_2[P_x^4(P_y^2 + P_z^2) + P_y^4(P_z^2 + P_x^2) + P_z^4(P_x^2 + P_y^2)] + \gamma_3 P_x^2P_y^2P_z^2 - \text{РЕ}. \qquad (4)$$

Не останавливаясь на вычислениях, изложим результаты: в параэлектрической фазе индуцированный эффект отсутствует***; в сегнетоэлектрических фазах (тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической) он имеет место и проявляется в том, что возникают индуцированные добавки к компонентам начальной восприимчивости, а также новые недиагональные компоненты, отсутствовавшие при вычислении в линейном приближении. Их появление связано с искажением симметрии кристалла под влиянием поля.

Остановимся несколько подробнее на тетрагональной фазе. Полагая, что ось z совпадает с направлением вектора спонтанной поляризации, получим следующий тензор диэлектрической восприимчивости:

$$\begin{aligned}
\varkappa_{xx} &= \varkappa^0_{xx} + 2g_{xxz}E_z,\\
\varkappa_{xz} &= \varkappa_{zx} = 2g_{xzx}E_x,\\
\varkappa_{yy} &= \varkappa^0_{yy} + 2g_{yyz}E_z,\\
\varkappa_{yz} &= \varkappa_{zy} = 2g_{yzy}E_y,\\
\varkappa_{zz} &= \varkappa^0_{zz} + 2g_{zzz}E_z,\\
\varkappa_{xy} &= \varkappa_{yx} = 0,
\end{aligned} \qquad (5)$$

где

$$g_{xxz} = g_{yyz} = g_{zxx} = g_{xzx} = g_{yzy} = g_{zyy} = -\frac{\beta_1 + \beta_2 + 2(\gamma_1 + \gamma_2)P_0^2}{8(\beta_2 + \gamma_2 P_0^2)^2 \cdot (\beta_1 + 2\gamma_1 P_0^2)P_0^5} \qquad (6)$$

и

$$g_{zzz} = -\frac{3\beta_1 + 10\gamma_1 P_0^2}{32(\beta_1 + 2\gamma_1 P_0^2)^3 P_0^5}. \qquad (7)$$

---

* Подобная зависимость диэлектрической постоянной диэлектриков от поля применяется для объяснения эффекта Керра в оптической области [10].

** С этим термином не связываются никакие молекулярные представления о механизме поляризации; он вводится по аналогии с индуцированным пьезоэффектом [11].

*** Точнее — отсутствует в принятом здесь приближении. Если учесть следующее приближение, то получится квадратичная зависимость восприимчивости от поля.

В области устойчивости тетрагональной фазы $\beta_1 + 2\gamma_1 P_0^2 > 0$ (см., например, [12]) и $\gamma_1 > 0$, поэтому $g_{zzz} < 0$; отсюда следует, что при поле, z-составляющая которого направлена по вектору спонтанной поляризации, компонента $\varkappa_{zz}$ будет уменьшаться под влиянием поля, что и наблюдается на опыте [3, 4, 13—15]*. Для надежного установления знака других компонент тензора g_{nik} имеющихся экспериментальных данных недостаточно. Согласно численным оценкам индуцированная добавка в $\varkappa_{zz}$ для титаната бария** при комнатной температуре и напряженности постоянного поля в 3 kV см$^{-1}$ составляет около одного процента от начальной восприимчивости. Однако можно показать, что около точек фазового перехода индуцированные восприимчивости изменяются с температурой быстрее начальных. Так, например, согласно [11], при переходе в кубическую фазу (при температуре T_{21}) $\varkappa^0_{zz} \sim 1/(T_{21} - T)^{1/2}$, а $g_{zzz} \sim 1/(T_{21} - T)^{3/2}$; $\varkappa^0_{xx} = \varkappa^0_{yy}$ в точке перехода остаются конечными, а добавки к ним имеют порядок $1/(T_{21} - T)^{1/2}$. Такую же зависимость от температуры имеют и индуцированные недиагональные компоненты. При переходе в орторомбическую фазу (при $T = T_{23}$) g_{zzz} особенности не имеет, а g_{xxz} около точки перехода ведет себя как $1/(T - T_{23})$.

Авторы выражают благодарность Л. П. Холоденко за постоянный интерес к работе.

Смоленский гос. педагогический институт
им. К. Маркса

Цитированная литература

1. Гинзбург В. Л., Успехи физ. наук, **38**, 490 (1949).
2. Ржанов, А. В. Ж. эксперим. и теор. физ., **19**, 335—345 (1949).
3. Вербицкая Т. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **2**, 185 (1956).
4. Вул Б. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 379 (1957).
5. Широбоков М. Я., Холоденко Л. П., Ж. эксперим. и теор. физ., **21**, 1239 (1951).
6. Смоленский Г. А., Пасынков Р. Е., Ж. эксперим. и теор. физ., **24**, 69 (1953).
7. Смоленский Г. А., Козловский В. Х., Ж. эксперим. и теор. физ., **23**, 63, 645 (1953).
8. Холоденко Л. П., Кристаллография, **1**, 4, 393 (1956).
9. Devonshire A. E., Phil. Mag., **40**, 1040 (1949).
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред, стр. 416. — Гостехиздат, М., 1957.
11. Холоденко Л. П., Ж. эксперим. и теор. физ., **31**, 244 (1956).
12. Холоденко Л. П., Ж. эксперим. и теор. физ., **31**, 1034 (1956).
13. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Ж. техн. физ., **26**, 2, 310 (1956).
14. Ходаков А. Л., Ж. техн. физ., **26**, 51 (1956).
15. Боков В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 387 (1957).

---

* Большинство экспериментальных данных относится к керамике или многодоменному монокристаллу. В последнем случае смещение доменных границ обусловливает эффект, накладывающийся и, возможно, в некоторых случаях перекрывающий рассматриваемый.

** Диэлектрическая проницаемость которого по сравнению с другими монокристаллами этого типа (например, твердыми растворами $BaZrO_3$ — $BaTiO_3$ [12]).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. С. НОВОСИЛЬЦЕВ

ФАЗОВАЯ ТРАЕКТОРИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО КОНТУРА С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОМ

Применение в контурах конденсаторов с сегнетоэлектриками требует учета особенностей процессов в них. Андронов и Хайкин [1] рассматривают нелинейный контур с сегнетоэлектриком, но ограничиваются консервативным приближением. Андреев еще в 1916 г. [2] обращал внимание на то, что и измерения параметров диэлектриков в большинстве случаев проводятся в динамических режимах. В связи с этим им была рассмотрена задача о колебательном контуре с учетом резонансных свойств диэлектрика в конденсаторе как системы с двумя степенями свободы, но линейной.

При применении сегнетоэлектриков мы встречаемся с существенно нелинейными колебательными системами, вообще говоря с несколькими степенями свободы и специфическим видом потерь на гистерезис.

Гистерезис и двузначность

Для выяснения границ приложимости термодинамических потенциалов при рассмотрении быстрых колебательных процессов посмотрим, с какими оговорками в этом случае в качестве потенциальной функции можно брать, например, известное из термодинамической теории сегнетоэлектричества выражение для свободной энергии F.

Производная по поляризации

$$\left(\frac{dF}{dP}\right)_T = E \tag{1}$$

дает электрическое уравнение состояния. Надо помнить, однако, что для сегнетоэлектриков кривая ниже точки Кюри имеет две точки перегиба, где наступает потеря устойчивости.

Термодинамические кривые, строго говоря, изображают цепи состояний равновесия; но в нашем случае первопричина поляризации — поле E — меняется во времени с конечной скоростью, поэтому продифференцируем (1) по времени и запишем в виде:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\dfrac{dE}{dt}}{\dfrac{d^2F}{dP^2}}, \tag{2}$$

В момент потери устойчивости

$$\frac{d^2F}{dP^2} = \frac{dE}{dP} = 0, \tag{3}$$

следовательно, поляризация меняется резким скачком, минуя серпантин неустойчивых состояний на графике термодинамического уравнения состояния (1) [3]. Итак, фактический ход зависимости обобщенной координаты (P) от обобщенной силы ($-E$) изображается не термодинамической теоретической кривой (1), а петлей гистерезиса.

Потери на гистерезис

Для выяснения особенностей учета потерь на гистерезис рассмотрим вид дифференциального уравнения для колебательного контура с сегнетоэлектриком в конденсаторе.

Обозначим индуктивность в контуре через L, толщину диэлектрика — l, площадь обкладок — S, заряд на конденсаторе — q. Удельная потенциальная энергия U_1 поля в сегнетоэлектрике тождественна свободной энергии в термодинамическом смысле:

$$U_1 = \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4, \tag{4}$$

где

$$P = \frac{q}{S}.$$

Уравнение Лагранжа в настоящем приближении будет выглядеть так:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}}\right) + lS \frac{\partial U_1}{\partial P} \frac{dP}{dq} = 0. \tag{5}$$

Принимая за обобщенную координату не заряд q, а поляризацию P, преобразуем уравнение (5) к виду

$$SL\ddot{P} + l(2\alpha P + 2\beta P^3) = 0. \tag{6}$$

Здесь

$$l(2\alpha P + 2\beta P^3) = l\frac{\partial F}{\partial P} = lE = V$$

(разность потенциалов на обкладках конденсатора). Уравнение (6) описывает ангармонический колебательный процесс и может быть исследовано методами нелинейной теории колебаний [4—6]. Однако это не представляет интереса, так как в действительности это уравнение описывает процесс в контуре с сегнетоэлектриком только выше точки Кюри, где нет гистерезиса [3].

При наличии же гистерезиса обобщенные силы перестают быть однозначными функциями координат и тогда надо пользоваться не термодинамическим выражением (4), а каким-то другим. Гистерезис, двузначность и потеря устойчивости вытекают друг из друга. Для возможности учета гистерезиса вместо (5) надо написать новое уравнение:

$$L\ddot{P} + \Phi(P) = 0, \tag{7}$$

где $\Phi(P)$ — двузначная функция. Ее график изображается в некотором масштабе петлей гистерезиса на экране осциллографа. В (7) тоже нет обычного диссипативного члена с $\dot{P}$, тем не менее оно описывает процесс с потерями, потому что диссипативные силы в системах с гистерезисом выражаются не через скорость процесса, а через координаты. В самом деле, площадь петли гистерезиса не зависит от скорости ее обхода в довольно широком интервале значений. На аналогичные соотношения обратил внимание Давиденков в своей работе о рассеянии энергии при вибрациях в механических системах [7, 8]. Такую концепцию учета потерь при гистерезисе, при рассмотрении процессов в электрических колебательных системах, насколько нам известно, еще не применяли. Вопросом о вынужденном колебании в механических системах с гистерезисом занимались Бать [9], Лурье и Чекмарева [10], сводя существенно нелинейную задачу к решению вопроса по частям линейными средствами. В 1952—1953 гг. ряд японских физиков [6] занимались близкими вопросами о потерях в ферромагнетиках при необратимом намагничивании

доменных областей. В качестве математического аппарата ими использовалось уравнение Дуффинга. Однако выше уже было сказано, что для анализа систем с гистерезисом нельзя обойтись одним уравнением, хотя бы и нелинейным.

Построение фазовой траектории по петле гистерезиса

Пренебрегая обычными диссипативными силами, зависящими от скорости, перепишем (7) в виде

$$\ddot{x} = f(x) = 0. \tag{7a}$$

Все, что связано с неоднозначностью и нелинейностью диссипативных и квазиупругих сил при гистерезисе, отображается в $f(x)$. Заметим, что хотя при гистерезисе диссипативные компоненты $f(x)$ выражаются по величине через координату, но по направлению они, как всегда, обратны скорости; квазиупругие же — и по знаку, и по величине определяются только координатой. Поэтому в нечетных квадрантах фазовой плоскости обе компоненты $f(x)$ направлены одинаково, а в четных они противодействуют друг другу. Электронный луч в осциллографе регистрирует одновременно и упругую и вязкую реакцию сегнетоэлектрика.

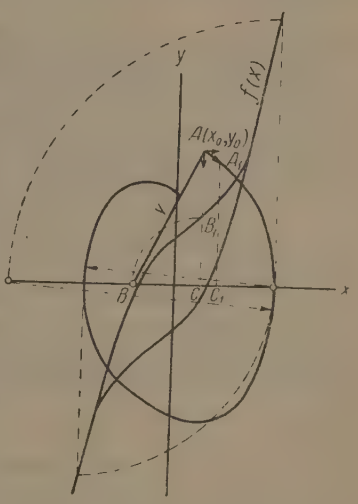
Всегда можно ввести безразмерное время $\tau = \omega$, где ω определяется, как обычно, линейным членом в жесткости и инертностью системы, и преобразовать уравнение к новой переменной τ:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} = f_1(x). \tag{8}$$

Уравнения (7) и (8) — частные случаи уравнения Дуффинга:

$$\ddot{x} + \varphi(\dot{x}) + \psi(x) = 0. \tag{9}$$

При $\varphi \neq 0$ и линейности ψ интегральные кривые строятся известным способом по Льенару [11, 12]. В нашем случае, когда $\varphi = 0$ и ψ нелинейно, для построения фазовой траектории можно предложить следующий прием (см. рисунок).



По горизонтальной оси фазовой плоскости откладывается координата процесса x. В нашем случае это будет величина, пропорциональная заряду на обкладках, или, если угодно, поляризация P. По вертикальной оси откладывается скорость процесса. После приведения к безразмерному времени и скорость, и ускорение имеют размерность координаты. Поэтому на тех же осях можно строить и зависимость, изображенную уравнением (8).

Из предыдущего ясно, что она изображается петлей гистерезиса в соответствующем масштабе. Необычное положение последней обусловлено тем, что роль обобщенной силы в электрическом уравнении состояния играет взятая с обратным знаком напряженность поля ($-E$).

Для осуществления построения фазовой траектории задаемся начальными условиями x_0, $y_0 = \frac{dx_0}{d\tau}$ (точка A). Из A опускаем перпендикуляр на ось x. B_1C, очевидно, равно ускорению в начальный момент времени, а AC — скорости. Повернув отрезок B_1C против часовой стрелки до совпадения с осью x, из конца B проводим в точку A радиус-вектор $\mathbf{BA}$. По величине он равен фазовой скорости изображающей точки A (x_0, y_0).

Угловая скорость радиуса-вектора **BA**

$$\Omega = \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{A\breve{A}_1}{\Delta\tau \mathbf{BA}} = 1$$

(вращение по часовой стрелке). Из точки A_1 снова опускаем перпендикуляр на ось x, находим новое значение радиуса-вектора и т. д. Целесообразно при построении поворачивать радиус-вектор всегда на одинаковый угол вокруг мгновенного центра. Это очень полезно при выборе ординат для построения на основе полученной фазовой траектории других кривых, отнесенных к оси обыкновенного времени. Как видно из выполненного построения, фазовая траектория — это характерная для затухающего процесса свивающаяся спираль.

Таким образом, хотя в уравнении (7)—(8) $\varphi = 0$, т. е. нет диссипативных членов обычного вида, зависящих от скорости, оно описывает затухающее колебание.

Научно-исследовательский
физико-математический институт
при Ростовском-на-Дону гос. университете

Цитированная литература

1. Андронов А. А., Хайкин С. Э., Теория колебаний, ч. 1.— ОНТИ, 1937.
2. Андреев Н. Н., Ж. Русск. физико-хим. общ., **11**, 62 (1916).
3. Новосильцев Н. С., Диэлектрический гистерезис, поверхность свободной энергии и уравнение состояния сегнетоэлектрика. Сообщение АКПАН, июнь 1955 г.
4. Булгаков Б. В., Колебания, гл. 6, стр. 355.— ГТТИ, М., 1954.
5. Стокер Дж., Нелинейные колебания в механических и электрических системах, стр. 87.— ИЛ, М., 1952.
6. Ken-iti Munakata, J. Phys. Japan, **7**, *4*, 515 (1952).
7. Давиденков Н. Н., Ж. техн. физ., **8**, 6 (1938).
8. Пановко Я. Г., Ж. техн. физ., **23**, 3, 486 (1953).
9. Бать М. И., Прикл. матем. и механ., **4**, *3*, 13 (1940).
10. Лурье А. И., Чекмарев А. И., Прикл. матем. и механ., Нов. сер., **1**, *3*, 307 (1938).
11. Lienard A., Rev. gen. électr., **23**, 901 (1928).
12. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А., Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний, стр. 168.— ГТТИ, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 21 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. А. ЖИРНОВ

К ТЕОРИИ ДОМЕННЫХ СТЕНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Из оптических наблюдений [1] хорошо известно, что толщина переходного слоя между 180°-ными доменами титаната бария порядка постоянной решетки $d = 4 \cdot 10^{-8}$ см, в то время как для 90°-ных доменов она составляет $5 \cdot 10^{-5}$ см. Дипольный характер взаимодействия электрических моментов приводит при увеличении толщины промежуточного слоя к уменьшению поверхностной плотности энергии, связанной с доменной стенкой. Поэтому можно ожидать, что поверхностная энергия 90°-ной доменной стенки будет заметно меньше, чем для 180°-ной. На это же указывает обнаруженное экспериментально преимущественное зарождение 90°-ных доменов и относительно большая легкость передвижения 90°-ных границ при наложении внешнего поля механических напряжений.

В настоящей работе предпринята количественная оценка толщины переходного слоя и связанной с нею поверхностной энергии для 180°- и 90°-ных доменов титаната бария и 180°-ных доменов сегнетовой сети.

В отличие от ферромагнетиков, где наличие обменного взаимодействия приводит к постоянству модуля вектора намагниченности **M**, так что все изменение происходит путем вращения **M** в промежуточной области, для сегнетоэлектриков с самого начала необходимо учесть возможность изменения модуля вектора спонтанной поляризации в переходном слое.

Затем, как проанализировано Гинзбургом [2], для сегнетоэлектрического кристалла, находящегося в электрическом равновесии, должно выполняться условие $\operatorname{div} \mathbf{P} = 0$. Далее решается вариационная задача о нахождении минимума термодинамического потенциала [3], к которому добавляется энергия, связанная с неоднородным распределением спонтанной поляризации в переходном слое: $\frac{\varkappa}{2}[(\nabla P_x)^2 + (\nabla P_y)^2 + (\nabla P_z)^2]$, причем для $BaTiO_3$ оценка для $\varkappa$ принимается в интервале $3 \cdot 10^{-15} \div 3 \cdot 10^{-16}$ см^2, а за независимые переменные принимаются **P** и вектор смещения **D**.

Для 180°-ной доменной стенки $BaTiO_3$, расположенной в кристаллографической плоскости (100), когда вектор **P** в толщине доменов направлен по и против оси z, решение вариационной задачи имеет следующий вид [4]: $P_x = P_y = 0$; $P_z = P_0 \operatorname{th} \frac{x}{\delta}$, где $\delta = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\varkappa}{\beta_1 - q_{12}^2 / c_{11}}\right)^{1/2}$ определяет эффективные размеры переходной области.

Принимая, по [5], $\beta_1 - q_{12}^2 / c_{11} \approx 1{,}5 \cdot 10^8$ см^4 кул$^{-2}$, получим оценку: $\delta \approx 2 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-8}$ см, что составляет несколько постоянных решетки и, следовательно, согласуется с результатом эксперимента [1]. Для величины избыточной поверхностной энергии, связанной с наличием 180°-ной доменной стенки, получим следующее выражение:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (\Phi - \Phi_0)\, dx = \frac{8}{3} P_0^3 \left[\varkappa\left(\beta_1 - \frac{q_{12}^2}{c_{11}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{т. е. } \sigma \approx 10 \text{ эрг см}^{-2}.$$

Оценка согласуется со значением, приведенным в работе [6]. Для 90°-ной доменной стенки $BaTiO_3$, расположенной в кристаллографической

плоскости (101), когда вектор **P** в толще доменов направлен соответственно по осям z и x, решение вариационной задачи имеет вид

$$P_x = \frac{P_0}{2}\left(1 + \text{th}\,\frac{x+z}{\delta_1}\right); \quad P_y = 0; \quad P_z = \frac{P_0}{2}\left(1 - \text{th}\,\frac{x+z}{\delta_1}\right),$$

где $\delta_1 = \frac{2}{P_0}\left(\frac{\varkappa}{C}\right)^{1/2}$, $C = \beta_1 + \beta_2 - \frac{(q_{11} - q_{12} - 2q_{44})^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}$.

Оценка дает для величины C значение 10^7 см кул$^{-2}$, откуда получим $\delta_1 \approx 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-7}$ см, что примерно на порядок больше, чем для 180°-ного случая. Расхождение с экспериментальным значением $\delta_1 \sim 10^{-5}$ см может быть вызвано тем, что в [1] наблюдались 90°-ные домены, по размерам сравнимые с толщиной переходного слоя, когда кристалл в толще домена нельзя считать ненапряженным, как это делалось при расчете.

Для величины поверхностной энергии 90°-ного переходного слоя титаната бария получим следующее выражение: $\sigma_1 = \frac{2}{3} P_0^3 (\varkappa C)^{1/2}$. Оценка в этом случае дает значение $\sigma_1 \approx 2 \div 4$ эрг см$^{-2}$.

Сравнение со 180°-ными доменами показывает, что в 90°-ном переходном слое вектору **P** изменяться энергетически выгоднее, поскольку минимальное значение модуля вектора не нуль, а $\frac{P_0}{\sqrt{2}}$. Это, по-видимому, и объясняет легкость возникновения и перемещения 90°-ных доменных границ.

Наконец, рассмотрим 180°-ную доменную стенку монокристалла сегнетовой соли в реально наблюдаемом случае, когда вектор поляризации в соседних доменах направлен по и против оси x. В выражении термодинамического потенциала необходимо учесть энергию неоднородной поляризации, анизотропию, упругую энергию (с учетом ромбической симметрии), линейный пьезоэффект и квадратичный эффект электрострикции. Решение вариационной задачи имеет вид:

$$P_x = P_y = 0; \quad P_z = P_0 \,\text{th}\,\frac{x}{\delta_2}; \quad \delta_2 = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\varkappa}{D}\right)^{1/2}; \quad D = \beta_3 - \frac{q_{13}^2}{c_{11}}.$$

Для плотности поверхностной энергии, связанной с доменной стенкой сегнетовой соли, получим выражение $\sigma_2 = \frac{4}{3}[2\varkappa D]^{1/2} P_0^3$.

Как хорошо известно [7], при $T = 0$°C имеем $P_0 = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ кул см$^{-2}$, $\beta_3 \approx 3{,}3 \cdot 10^{11}$ см^4 кул$^{-2}$, $q_{13} \sim 90$, а при $T = 20$°C имеем $P_0 \approx 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ кул см$^{-2}$, $\beta_3 \approx 4 \cdot 10^{11}$ см^4 кул$^{-2}$, $q_{13} \approx 150$.

Используя $\varkappa \sim d^2 \approx 10^{-14}$ см^2, $c_{11} = 4 \cdot 10^{-8}$ кул^2 см$^{-4}$, получим оценки: при $T = 0$°C $\delta_2 \approx 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ см, $\sigma_2 \sim 6 \cdot 10^{-2}$ эрг см$^{-2}$; при $T = 20$°C $\delta_2 \approx 2 \cdot 10^{-6}$ см, $\sigma_2 \sim 1 \cdot 10^{-2}$ эрг см$^{-2}$.

Полученные оценки хорошо согласуются с результатами работы [7], где, однако, нет последовательного учета электрострикции и деформации не удовлетворяют условиям совместимости Сен-Венана.

Приведенные оценки поверхностной энергии доменных границ сегнетоэлектриков позволят провести исследование различных доменных конфигураций, отвечающих минимуму термодинамического потенциала.

В заключение автор выражает искреннюю признательность В. Л. Гинзбургу и Е. М. Лифшицу за ценные указания и плодотворное обсуждение.

Физический институт Академии наук СССР
им. П. Н. Лебедева

Цитированная литература

1. Little E. A., Phys. Rev., 98, 978 (1955).
2. Гинзбург В. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., 15, 739 (1945).
3. Смоленский Г. А., Пасынков Р. Е., Ж. эксперим. и теор. физ., 24, 69 (1953).
4. Жирнов В. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **35**, *5(11)*, 1958.
5. Devonshire A. F., Phil. Mag., 40, 1040 (1949).
6. Merz W. I., Phys. Rev., 95, 690 (1954).
7. Mitsui T., Furuichi J., Phys. Rev., 90, 193 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. Ф. ШМОЙЛОВ

АПЕРИОДИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА КОНДЕНСАТОР С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОМ

Практическое использование конденсаторов, содержащих сегнетоэлектрик, настоятельно требует теоретического анализа процессов в цепях с нелинейными емкостями. В частности, представляет интерес исследовать апериодические процессы заряда и разряда нелинейного конденсатора в различных цепях и при различного рода напряжениях.

При рассмотрении процессов в цепи с одним нелинейным элементом и активным сопротивлением условие равновесия запишется в виде

$$IR + U - U_0 = 0, \tag{1}$$

где U — напряжение на линейном элементе, I — ток в контуре, U_0 — напряжение источника. Оказывается, что при любой аппроксимации вида $U = \varphi(q)$ и ей обратной мы получим дифференциальные уравнения для заряда и потенциала, которые интегрируются разделением переменных при постоянном напряжении источника. Формально задача решается полностью, но разделение переменных приводит к неявным зависимостям, что затрудняет их исследование.

Наиболее подходящей оказалась следующая аппроксимация, использованная [1] при анализе цепей с нелинейной индуктивностью:

$$U = \eta\,(e^{\delta q} - 1). \tag{2}$$

Используя (1), (2) и [2], получим следующую зависимость заряда на конденсаторе от времени в процессе его зарядки:

$$q_з = \frac{1}{\delta} \ln \frac{U_0 + \eta}{U_0 \exp\left[-(U_0 + \eta)\frac{\delta}{R_з} t\right] + \eta}. \tag{3}$$

Из (2) и (3) получим изменение потенциала и тока при заряде:

$$U_з = \frac{\eta U_0 \left\{1 - \exp\left[-(U_0 + \eta)\frac{\delta}{R_з} t\right]\right\}}{U_0 \exp\left[-(U_0 + \eta)\frac{\delta}{R_з} t\right] + \eta}; \tag{4}$$

$$I_з = \frac{U_0}{R_з} \cdot \frac{(U_0 + \eta)\exp\left[-(U_0 + \eta)\frac{\delta}{R_з} t\right]}{U_0 \exp\left[-(U_0 + \eta)\frac{\delta}{R_з} t\right] + \eta}. \tag{5}$$

Аналогично найдем для разрядного контура:

$$q_р = \frac{1}{\delta} \ln \frac{1}{1 + (e^{-\delta q_0} - 1)\exp\left[-\frac{\eta\delta}{R_р} t\right]}; \tag{6}$$

$$U_{\text{р}} = \frac{\eta U_0}{(U_0 + \eta)\exp\left(\frac{\eta\delta}{R_{\text{р}}}t\right) - U_0}; \tag{7}$$

$$I_{\text{р}} = \frac{\eta I_0}{(\eta + I_0 R_{\text{р}})\exp\left(\frac{\eta\delta}{R_{\text{р}}}t\right) - I_0 R_{\text{р}}}. \tag{8}$$

Сегнетоэлектрикам свойственно явление остаточной индукции; учтем ее, введя еще один параметр в (1):

$$U = \xi(e^{\sigma q} - \varkappa). \tag{9}$$

Это не нарушает интегрируемость дифференциальных уравнений; поэтому аналогично предыдущему получим при заряде:

$$q_{\text{з}} = \frac{1}{\sigma}\ln\frac{\xi\varkappa + U_0}{[\xi(\varkappa - 1) + U_0]\exp\left[-(\xi\varkappa + U_0)\frac{\sigma}{R_{\text{з}}}t\right] + \xi(\xi\varkappa + U_0)}; \tag{10}$$

$$U_{\text{з}} = \frac{U_0 - \varkappa[\xi(\varkappa - 1) + U_0]\exp\left[-(\xi\varkappa + U_0)\frac{\sigma}{R_{\text{з}}}t\right]}{\left(\varkappa - 1 + \frac{U_0}{\xi}\right)\exp\left[-(\xi\varkappa + U_0)\frac{\sigma}{R_{\text{з}}}t\right] + 1}; \tag{11}$$

$$I_{\text{з}} = \frac{\xi\varkappa + U_0}{R_{\text{з}}\left\{1 + \frac{\xi}{\xi(\varkappa - 1) + U_0}\exp\left[(\xi\varkappa + U_0)\frac{\sigma}{R_{\text{з}}}t\right]\right\}}. \tag{12}$$

При $\varkappa = 1$ (9) переходит в (1) и, соответственно (10), (11), (12) в (3) (4), (5). Кривые разряда с учетом остаточной индукции будут:

$$q_{\text{р}} = \frac{1}{\sigma}\ln\frac{\varkappa}{1 + (\varkappa e^{-\sigma q_0} - 1)\exp\left[\frac{-\xi\sigma\varkappa}{R_{\text{р}}}t\right]}; \tag{13}$$

$$U_{\text{р}} = \frac{\xi\varkappa U_0}{(U_0 + \xi\varkappa)\exp\left(\frac{\xi\varkappa\sigma}{R_{\text{р}}}t\right) - U_0}; \tag{14}$$

$$I_{\text{р}} = \frac{\varkappa\xi I_0}{(\varkappa\xi + I_0 R_{\text{р}})\exp\left(\frac{\xi\varkappa\sigma}{R_{\text{р}}}t\right) - I_0 R_{\text{р}}}. \tag{15}$$

Если конденсатор переключается с U_0 на $-U_0$, то заряд будет изменяться по следующей зависимости:

$$q = \frac{1}{\delta}\ln\frac{\eta^2 - U_0^2}{\eta(\eta + U_0) - 2\eta U_0\exp\left[-(\eta - U_0)\frac{\delta}{R}t\right]}. \tag{16}$$

Если $q(0) = q_0$, то $q(\infty) = q(-U_0)$, а не $-q_0$. Эти два значения разнятся в силу несимметрии (2). Используя (16) и (2), получим

$$U = \frac{\eta^2 - U_0^2}{\eta + U_0 - 2U_0\exp\left[-(\eta - U_0)\frac{\delta}{R}t\right]} - \eta; \tag{17}$$

$$I = \frac{2U_0}{R}\frac{\eta - U_0}{(\eta + U_0)\exp\left[(\eta - U_0)\frac{\delta}{R}t\right] - 2U_0}. \tag{18}$$

Рассмотрим воздействие периодической последовательности однополярных прямоугольных импульсов при установившемся режиме на нелинейный конденсатор. В этом случае произвольные постоянные в общих интегралах определим, припасовывая их для моментов импульса t_1 и паузы t_2:

$$q_1 = \frac{1}{\delta} \ln \frac{(U_0+\eta)\left\{1-\exp\left[-(U_0 t_1+\eta T)\frac{\delta}{R}\right]\right\}}{U_0\left(1-e^{-\frac{\eta\delta}{R}t_2}\right)\exp\left[-(U_0+\eta)\frac{\delta}{R}t\right]+\eta\left\{1-\exp\left[-(U_0 t_1+\eta T)\frac{\delta}{R}\right]\right\}}; \quad (19)$$

$$q_2 = \frac{1}{\delta}\ln \times$$

$$\times \frac{(U_0+\eta)\left\{1-\exp\left[-(U_0 t_1+\eta T)\frac{\delta}{R}\right]\right\}}{(U_0+\eta)\left\{1-\exp\left[-(U_0 t_1+\eta T)\frac{\delta}{R}\right]\right\}-U_0\left\{1-\exp\left[-(U_0+\eta)\frac{\delta}{R}t_1\right]\right\}\exp\left(-\frac{\eta\delta}{R}t\right)}. \quad (20)$$

Формула (19) справедлива при наличии импульса, (20) во время паузы. Аппроксимацию (2), согласно [3], можно представить в виде

$$q = \frac{1}{\delta}\left[\frac{U}{\eta} - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\eta}\right)^2 + \ldots\right]. \quad (21)$$

При $\frac{U}{\eta} \ll 1$ можно ограничиться линейным членом; тогда из всех выведенных ранее зависимостей получаются формулы линейного конденсатора. Найденные соотношения позволяют всесторонне исследовать влияние любого параметра на процессы в цепях с нелинейной емкостью.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность своему руководителю А. Л. Ходакову за обсуждение результатов.

Ростовский-на-Дону гос. университет
Новочеркасский политехнический институт

Цитированная литература

1. Бессонов Л. А., Переходные процессы в нелинейных электрических цепях со сталью, стр. 10.— Госэнергоиздат, М.—Л., 1951.
2. Камке Э., Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, стр. 53.— ИЛ, М., 1950.
3. Рыжик И. М., Градштейн И. С., Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, стр. 57.— ГИТТЛ, М.—Л., 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. Н. БЕЛЯЕВ

ЗАВИСИМОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ТИПА ПЕРОВСКИТА ОТ ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

1. Частичная ковалентность связи B — O в кристаллах ABO_3 типа перовскита признается всеми исследователями [1—6]. Несмотря на это, многие из них считают решетку типа перовскита в основном ионной, и возникновение спонтанной поляризации приписывается исключительно ионному взаимодействию.

Наличие частично ковалентных связей, наряду с ионными, несомненно, должно играть существенную, если не решающую, роль в возникновении спонтанной поляризации, так как спонтанная поляризация (образование взаимно некомпенсированных диполей) есть следствие образования неравноценных, взаимно некомпенсированных химических связей. Образование же неравноценных связей возможно только в смешанных ионно-ковалентных решетках вследствие насыщенности и направленности ковалентных связей и мало вероятно в чисто ионных решетках вследствие ненасыщенности и ненаправленности ионных связей.

2. Из сопоставления электроотрицательностей атомов титана и кислорода (по Паулингу) следует, что уже в TiO_2 связи Ti — O не чисто ионные, ион титана не четырехзаряден, а ион кислорода не двухзаряден *. Вследствие этого решетка TiO_2 (рутил, анатаз) не ионная, а промежуточная между ионной и молекулярной. По этой же причине связи Ti — O в рутиле не равноценны: четыре связи расположены в одной плоскости на расстоянии 1,944 Å, две другие — на расстоянии 1,988 [7] **.

К сожалению, пока нет возможности вычислить точно степень ковалентности связи Ti—O в TiO_2. Приблизительная оценка ее по Некрасову [9, 10] и по Паулингу [11] дает значение $\sim 50\%$. Это значит, что в TiO_2 ион титана постоянно удерживает около двух валентных электронов; по-видимому, это *d*-электроны. А так как в образовании связей Ti — O принимают участие все валентные электроны титана, то их участие распределяется так: два электрона отдаются полностью атомам кислорода, в результате образуется двухзарядный положительно ион титана и однозарядный отрицательно ион кислорода; два оставшиеся у иона титана электрона с оставшимся неспаренным электроном у каждого иона кислорода образуют ковалентные связи.

В $BaTiO_3$ два типа связей с кислородом: бария Ba — O и титана Ti — O. Характер этих связей, по-видимому, близок к их характеру в соответствующих окислах. Их различие в окислах и в $BaTiO_3$ зависит исключительно от поляризационных характеристик ионов бария и титана. Каждый из этих двух ионов стремится деформировать связь с кислородом другого иона, увеличивая ее ионный характер и уменьшая ионный характер своей связи с кислородом. Ион бария, имея бо́льший радиус (1,43 Å), большую поляризуемость ($2{,}008 \cdot 10^{-23}$ см^3 [12]) и сравнительно

* Имеется в виду, что титан не отдает всех четырех валентных электронов кислороду при образовании ионных связей, часть валентных электронов, удерживаемых постоянно ионом титана, участвует в образовании ковалентных связей.

** По данным [8], в рутиле четыре связи Ti—O на расстоянии 1,937 Å и две — на расстоянии 1,964 Å.

слабое силовое поле $\left(\frac{Ze}{r^2} = 0{,}97\right)$ не оказывает сильного поляризующего действия на связь Ti — O; напротив, ион титана, если его принять положительно двухзарядным, имея меньший радиус ($r_{Ti^{2+}} = 0{,}76$ Å) и сильное силовое поле $\left(\frac{Ze}{r^2} = 3{,}45\right)$, оказывает значительное поляризующее действие на связь Ba — O, усиливая ее ионный характер и тем самым уменьшая ионный характер связи Ti — O. В результате в $BaTiO_3$ ион титана имеет меньший заряд, чем в TiO_2, а ион кислорода несколько больший *.

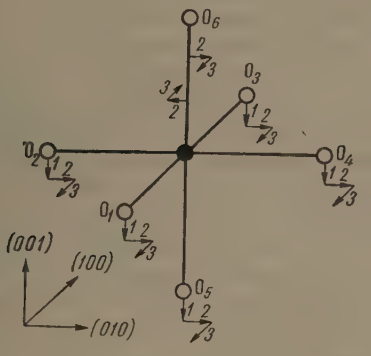


Рис. 1

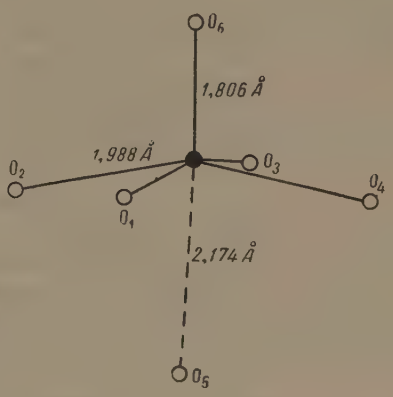


Рис. 2

Рис. 1. Положение ионов титана и кислорода в кубическом $BaTiO_3$ (Стрелки показывают направление смещений ионов)

Рис. 2. Расположение ионов титана и кислорода в тетрагональном $BaTiO_3$

Таким образом, в $BaTiO_3$ ион титана не более двух(положительно)-заряден и имеет не менее двух электронов, участвующих в образовании ковалентных связей. Соответственно, ион кислорода, при двух(положительно)-зарядном ионе бария, несколько более чем одно(отрицательно)-заряден. В $PbTiO_3$, в связи со значительно большей поляризуемостью иона свинца по сравнению с ионом бария, связь Ti —O более ковалентна, чем в $BaTiO_3$ [14, 15].

3. При температуре выше 120° в кубическом $BaTiO_3$ ионы титана расположены в центрах кислородных октаэдров (рис. 1). Все расстояния Ti — O одинаковы, все валентные углы O — Ti — O одинаковы и равны 90°, все валентные углы Ti — O — Ti также одинаковы и равны 180°. Специфическая направленность ковалентных связей не проявляется. Все ковалентные связи Ti — O равномерно распределены между шестью ионами кислорода, окружающими ион Ti. Ниже 120° одна из ковалентных связей Ti — O начинает проявлять специфическую для нее направленность, в результате чего ион титана смещается к одному из шести ионов кислорода, а ионы кислорода смещаются в противоположном направлении; при этом ковалентные части связей Ti —O перераспределяются так, что в целом связи Ti — O становятся не равноценными и взаимно некомпенсированными, кристаллы из кубических переходят в тетрагональные (рис. 2). Перераспределение ковалентной части связей Ti — O и валентных углов приводит к тому, что в тетрагональном $BaTiO_3$ заметно выделяются группы TiO_5 в виде прямоугольных пирамид [2], которые в плоскости ионов кислорода 1—4 образуют сплошные слои, соединенные между собой ионами кислорода 5, 6 и ионами Ba (рис. 3).

При $\sim 5°$ проявляется направленность другой ковалентной связи Ti —O и при $\sim 70°$ — третьей. В результате ионы титана и кислорода

* На значительную ковалентность связи Ti—O в $BaTiO_3$ указывают расчеты Кенцига [13] и экспериментальные исследования Блохина [14, 15].

испытывают новые смещения, происходят новые перераспределения ковалентной части связей Ti — O и валентных углов. Кристаллы переходят из тетрагональных в ромбические (рис. 4) и затем в тригональные (рис. 5).

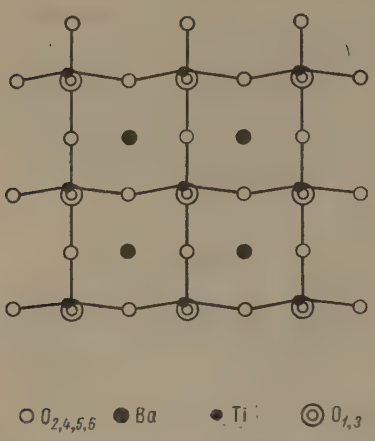


Рис. 3. Проекция решетки тетрагонального $BaTiO_3$ на плоскость $O_2 — O_6 — O_4 — O_5$

Новые перераспределения связей приводят к заметному выделению в ромбических кристаллах групп TiO_4, имеющих форму тетраэдров, соединенных между собой (кислородами 1, 2) в цепи, параллельные направлению, соединяющему кислороды 1, 2, а в тригональной фазе приводят к выделению групп TiO_3, в виде трехгранных пирамид (рис. 5), подобных группам CO_3 в кальците.

Из изложенного следует, что возникновение спонтанной поляризации и фазовые переходы $BaTiO_3$ связаны со стремлением ионов титана и кислорода приобрести присущие им направленности ковалентных связей. При этом в точке Кюри, по-видимому, не происходит заметного усиления ковалентности связей, а происходит лишь их перераспределение между ионами кислорода.

Наличие ковалентных связей, наряду с ионными, как необходимое условие возникновения спонтанной поляризации, не противоречит уже известным условиям, выдвинутым ранее Вулом [16, 17], Сканави [18], Смоленским [1], Маттиасом [19] и др. Действительно, неравноценные, некомпенсированные связи в решетках ABO_3, при обязательном наличии

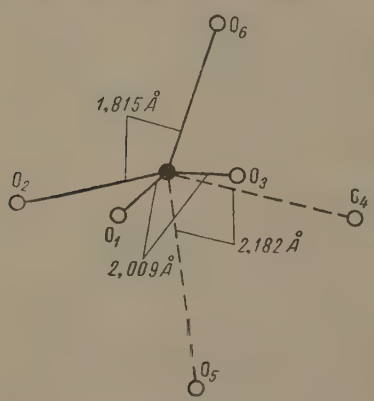


Рис. 4. Расположение ионов титана и кислорода в ромбическом $BaTiO_3$

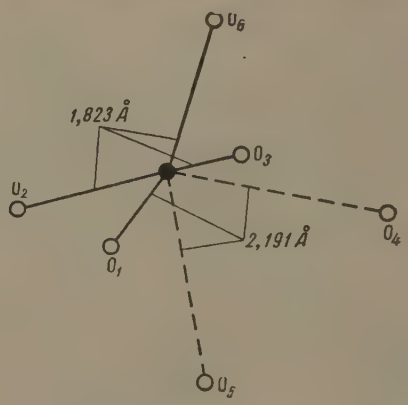


Рис. 5. Расположение ионов титана и кислорода в тригональном $BaTiO_3$

ковалентных связей, возможны только в структурах с бесконечной трехмерной решеткой (перовскит, ильменит, пирохлор), где каркасы из кислородных октаэдров, скрепленные жесткими ионно-ковалентными связями ...O — Ti — O — Ti — O — Ti — O — ..., препятствуют компенсации неравноценных связей.

Пока невозможно количественно определить степень ковалентности B — O, необходимую для возникновения спонтанной поляризации. По-видимому, степень ковалентности связи B — O должна быть такой, чтобы энергетически состояния со специфически направленными ковалентными связями и связями ненаправленными были бы близки — тогда для нарушения направленности связей достаточно теплового движения ионов. Однако взяв степень ковалентности связи Ti — O в $BaTiO_3$ за некоторое

стандартное состояние, качественно можно оценить влияние усиления или ослабления ковалентности связи B — O на сегнетоэлектрические свойства кристаллов соединений типа ABO_3. Из изложенного ясно, что чем больше степень ковалентности связи B — O, тем труднее преодолеть специфическую направленность ковалентных связей, тем, следовательно, должна быть выше температура перехода сегнетоэлектрического состояния в несегнетоэлектрическое и тем шире температурный интервал существования сегнетоэлектрических свойств. Возможно даже существование таких сегнетоэлектриков, у которых переход в несегнетоэлектрическое состояние лежит выше температуры плавления. Напротив, чем ниже степень ковалентности связи B — O, тем легче преодолеть направленность ковалентных связей, тем ниже температура перехода в несегнетоэлектрическое состояние и тем меньше температурный предел существования сегнетоэлектрических свойств. В пределе эти свойства должны исчезнуть, так как ковалентность связи B — O будет настолько мала, что ее направленность не будет проявляться.

4. В свете изложенного нетрудно объяснить: отсутствие сегнетоэлектрических свойств у титанатов кальция и магния, у цирконатов щелочноземельных металлов; увеличение числа сегнето- или антисегнетоэлектриков, по сравнению с титанатами и цирконатами, среди ниобатов и танталатов; наконец, отсутствие сегнетоэлектриков среди молибдатов, вольфраматов и хроматов. Все это зависит исключительно от соотношения поляризационных характеристик ионов A и B*. В ряду щелочноземельных металлов наибольшей поляризуемостью обладает ион бария, поэтому в ряду титанатов тех же металлов наибольшая степень ковалентности связи Ti — O у $BaTiO_3$, и поэтому у $BaTiO_3$ наибольший температурный предел существования сегнетоэлектрических свойств. Замена иона бария еще более легко поляризующимся ионом свинца приводит к усилению ковалентности связи Ti — O в $PbTiO_3$ по сравнению с $BaTiO_3$ — предел существования сегнетоэлектрических свойств возрастает до $\sim 500°$. Отсутствие сегнетоэлектриков среди цирконатов и гафниатов щелочноземельных металлов связано со значительным ослаблением степени ковалентности связи Zr — O в них по сравнению с Ti — O в $BaTiO_3$. Этим же объясняется и понижение температур точек Кюри у циркоината и гафниата свинца до 235 и 215° [21] по сравнению с $PbTiO_3$. Увеличение числа сегнетоэлектриков среди ниобатов и танталатов связано с увеличением степени ковалентности связи B — O, по сравнению с Ti — O в титанатах [2]. Исходя из последнего, казалось бы, что среди молибдатов и вольфраматов число сегнето- или антисегнетоэлектриков должно бы быть еще больше, так как переход от соединений пятой группы к шестой сопровождается дальнейшим усилением степени ковалентности связей B—O[22]. Однако среди молибдатов и вольфраматов нет ни одного сегнетоэлектрика. Это связано с тем, что в этих соединениях степень ковалентности связей Mo — O и W — O настолько значительна, что образующиеся за счет направленности ковалентных связей тетраэдры MeO_4 (Me : Mo, W или Cr) входят в решетку как единое целое. По этим же причинам нет сегнетоэлектриков среди ванадатов и хроматов.

Таким образом, усиление ковалентности связи B — O по сравнению с Ti — O в $BaTiO_3$ сначала приводит к расширению температурного интервала существования сегнетоэлектрических свойств — до тех пор, пока сохраняется координационная решетка из кислородных октаэдров. Дальнейшее усиление ковалентности связи B — O приводит к нарушению каркаса из кислородных октаэдров, обособлению групп BO_4 и исчезновению сегнетоэлектрических свойств.

---

* Так как WO_3 сегнетоэлектрик [20], то для возникновения спонтанной поляризации не обязательно присутствие иона A; но WO_3 единственный сегнетоэлектрик среди соединений BO_x; поэтому возникновение спонтанной поляризации в значительной степени зависит от природы иона A.

Заключение

Для возникновения спонтанной поляризации в кристаллах соединений ABO_3 и др. обязательным условием является наличие смешанных ионно-ковалентных связей B — O. Только при наличии ковалентных связей B — O (наряду с ионными), за счет их направленности, возможно образование неравноценных, взаимно некомпенсированных связей, а следовательно, и некомпенсированных дипольных моментов. Однако наличие ковалентных связей, хотя и обязательное, но не исчерпывающее условие; с ним должно сочетаться: решетка — бесконечный каркас из кислородных октаэдров, скрепленных между собой жесткими ионно-ковалентными связями Ti — O — Ti, препятствующими взаимной компенсации неравноценных связей; ион B должен быть образован из атома, имеющего не менее четырех валентных электронов, из которых не менее одного и не более трех образуют ковалентные связи. В противном случае ковалентная связь будет или настолько слаба, что ее направленность не будет проявляться, или настолько сильна, что при формировании кристаллической решетки преобладающим будет ее направленность. Ион A в зависимости от природы иона B должен быть с такими поляризационными характеристиками, которые позволяли бы или усиливать, или ослаблять ковалентный характер связи B—O.

Выводы

1. На примере $BaTiO_3$ показано, что неравноценные некомпенсированные химические связи (спонтанная поляризация) возникают только в решетках с бесконечным кислородным каркасом за счет стремления ионов титана и кислорода приобрести присущие им направленности ковалентных связей.

2. Показано, что усиление степени ковалентности связи B — O (по сравнению со связью Ti — O в $BaTiO_3$) заменой в нем ионов Ba и Ti другими ионами ведет к расширению, а ослабление ковалентности этой связи — к уменьшению температурного интервала существования сегнетоэлектрических свойств.

3. Роль иона A в соединениях ABO_3 и др. сводится к регулированию степени ковалентности связи B — O.

4. Рассмотренная зависимость сегнетоэлектрических свойств от характера химической связи может служить критерием для изыскания новых сегнето- или антисегнетоэлектрических материалов.

Ростовский-на-Дону гос. университет

Цитированная литература

1. Смоленский Г. А., Ж. техн. физики, **20**, 137 (1950); Докл. АН СССР, **70**, 405 (1950).
2. Megaw H. D., Acta crystallogr., **5**, 739 (1952).
3. Megaw H. D., Acta crystallogr., **7**, 187 (1954).
4. Vousden P. Acta crystallogr., **4**, 545 (1951).
5. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 275 (1957).
6. Meson W. P., Matthias B. T., Phys. Rev., **74**, 1622 (1948).
7. Werner B., Naturwissenschaften, **42**, 10, 295 (1955).
8. Don Cromer T., Herrington K., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 8, 4708 (1955).
9. Некрасов Б. В., Ж. общ. химии, **16**, 983 (1946).
10. Некрасов Б. В., Ж. общ. химии, **16**, 1797 (1946).
11. Уэлс А. Ф., Строение неорганических веществ, стр. 87, ИЛ, М., 1948.
12. Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, стр. 258.—Госхимиздат, 1951.
13. Känzig W., Helv. phys. acta, **24**, 189 (1954).
14. Блохин М. А., Докл. АН СССР, **95**, 965 (1954).
15. Блохин М. А., Докл. АН СССР, **95**, 1165 (1954).
16. Вул Б. М., Общее собр. АН СССР, 15—16 января, стр. 111.—Изд. АН СССР, 1946.
17. Вул Б. М., Электричество, *3*, 12 (1946).
18. Скапави Г. И., Физика диэлектриков, стр. 177. —Гостехиздат, 1949.
19. Matthias B. T., Helv. phys. acta, **23**, 167 (1950).
20. Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., **91**, 812 (1953).
21. Matthias B. T., Phys. Rev., **76**, 430 (1949).
22. Пчелкина М. А., Лапицкий А. В., Ж. общ. химии, **24**, 1101 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. С. ЖЕЛУДЕВ и А. С. СОНИН

К ВОПРОСУ О ПОИСКЕ НОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

За последнее время число известных сегнетоэлектриков значительно возросло. Открыты сегнетоэлектрические свойства у метаниобата и метатанталата свинца, пиротанталата стронция, у гуанидиналюминийсульфата гексагидрата, у некоторых квасцов, сульфата аммония [1], у триглицинсульфата [2], триглицинфтороберилата [3], тиомочевины [4], монохлорацетата аммония [5], у колеманита [6], глициннитрата серебра [7] и у дикальцийстронцийпропионата [8].

Лишь у небольшого числа перечисленных сегнетоэлектриков температуры фазовых переходов лежат выше комнатной (что важно для практического применения): у метаниобата свинца ($T_К = 570°$), метатанталата свинца ($T_К = 260°$), гуанидиналюминийсульфата гексагидрата ($T_К > > 100°$), триглицинсульфата ($T_К = 49°$) и у триглицинфтороберилата ($T_К = 70°$). Поэтому поиск новых веществ, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, является актуальной задачей как для науки, так и для техники.

Поиск новых сегнетоэлектриков, очевидно, можно вести, только используя существенные признаки, определяющие условия возникновения в кристалле спонтанной поляризации. Такие признаки устанавливаются на основе анализа характерных свойств известных сегнетоэлектриков. Существенным признаком для отнесения вещества к возможным сегнетоэлектрикам является наличие у него доменной структуры. Важным признаком сегнетоэлектрических свойств является также наличие у веществ, обладающих этими свойствами, фазовых переходов первого или второго рода*. Для сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа и сегнетоэлектриков, имеющих водородные связи, существуют и другие характерные признаки.

Для сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа таким признаком является кристаллохимический признак Смоленского — Маттиаса [9, 10]. Из него вытекает, что сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа следует искать среди веществ, кристаллизующихся в структурах, в которых достаточно малые по размерам катионы, находящиеся в кислородных октаэдрах, имеют электронное строение атомов благородного газа после отдачи s- и d-электронов; ионы такого рода образуются из атомов с незаполненной предпоследней оболочкой. Успешно используя в своей работе этот кристаллохимический признак, Смоленский открыл значительное число сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа (см., например, [1]).

Гораздо сложнее обстоит дело с сегнетоэлектриками, содержащими водород. Здесь необходимые признаки сформулировать много труднее из-за неясности механизма, обусловливающего возникновение спонтанной поляризации [11], сложности и разнообразности химического состава и структур этих соединений. Очевидно, можно сказать, что для сегнетоэлектриков, содержащих водород, характерно наличие водородных связей

* К настоящему времени только у одного сегнетоэлектрика — гуанидиналюминийсульфата гексагидрата отсутствует фазовый переход. Фазовый переход у этого соединения, по-видимому, лежит выше температуры его разложения (90—100° С).

O — H···O, N — H···F и, особенно, — N — H···O [2], расположение которых в структуре благоприятствует возникновению спонтанной поляризации.

Сегнетоэлектрики с водородной связью содержат ацентрические атомные постройки:

а) тетраэдрические: $[NH_4]^+$, $[SO_4]^{2-}$, $[SeO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[BeF_4]^{2-}$,

б) изогнутые цепочечные: $[CH_2NH_2COOH]$, $[C_4H_4O_6]^{2-}$, $[CH_2ClCO_2]^-$,

в) плоские треугольные: $[NO_3]^-$, $[C(NH_2)_3]^+$.

Атомные постройки типа «а» и «б», по-видимому, являются определяющими для таких сегнетоэлектриков. Вышеизложенные необходимые признаки для сегнетоэлектриков, содержащих водород, мы в дальнейшем будем называть кристаллохимическими признаками сегнетоэлектриков с водородными связями.

Определенный интерес представляет поиск общего для всех классов сегнетоэлектриков признака, определяющего возникновение спонтанной поляризации. Недавно одним из нас, совместно с Шуваловым [12, 13], рассмотрено изменение точечной симметрии кристаллов, связанное с возникновением спонтанной поляризации или с изменением ее направления. Как показывает опыт, морфологическая симметрия одного домена отличается от той симметрии кристалла (или домена), которую он имел до фазового перехода. Это происходит из-за того, что структурные изменения при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристалле сопровождаются изменением его точечной симметрии. Внимательное рассмотрение существа изменений, происходящих в сегнетоэлектриках при фазовых переходах, приводит к выводу, что изменения симметрии кристалла (или домена) подчиняются строго определенным закономерностям, которые позволяют, например, точно указать, как изменяется точечная симметрия кристалла, принадлежащего к тому или иному классу, если в кристалле совершается сегнетоэлектрический фазовый переход.

Главным обстоятельством, характеризующим фазовый переход в сегнетоэлектриках, является возникновение (или исчезновение), или изменение направления спонтанной поляризации в кристалле. Спонтанная поляризация описывается полярным вектором $\mathbf{P}_s$, имеющим симметрию $\infty \cdot m$. Изменение симметрии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе может быть найдено из принципа симметрии Кюри. Применение этого принципа к указаным изменениям показывает, что новая симметрия кристалла при возникновении в нем спонтанной поляризации может быть определена как высшая общая подгруппа группы симметрии кристаллографического класса, к которому принадлежит рассматриваемый кристалл в несегнетоэлектрической фазе, и группы симметрии полярного вектора $\mathbf{P}_s$ при заданном расположении элементов симметрии обеих групп.

В работе [13] уже упоминалось, что изменение симметрии всех известных к тому времени сегнетоэлектриков при их фазовых переходах подчиняется закономерности, указанной выше. В табл. 1 мы приводим изменение симметрии некоторых сегнетоэлектриков при их фазовых переходах. Эта таблица дополняет данные, приведенные в [13]. Для тех веществ, для которых точечные группы после фазового перехода не определены, в скобках приведены наиболее вероятные (по нашему мнению) точечные группы симметрии, в соответствии с [13].

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что для всех диэлектриков признаком сегнетоэлектрических фазовых переходов явится такое изменение точечной симметрии, которое, при наличии возникновения доменов, будет иметь группу симметрии, являющуюся подгруппой группы симметрии $\infty \cdot m$, т. е. будет принадлежать к одному из пироэлектрических классов. Этот признак мы будем называть кристаллографическим признаком наличия спонтанной поляризации.

Таблица 1

Изменение точечной симметрии при фазовом переходе у известных сегнетоэлектриков

Соединения	Химическая формула	Точечная симметрия кристалла или домена до фазового перехода	$T_{пер}$, °C	Точечная симметрия домена после фазового перехода
Титанат бария	$BaTiO_3$	$\bar{6}/4$	120	$4 \cdot m$
			5	$2 \cdot m$
			—70	$3 \cdot m$
Сегнетова соль	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	2 : 2	24	2
		2	—18	2 : 2
Дигидрофосфат калия	KH_2PO_4	$\bar{4} \cdot m$	—153	$2 \cdot m$
Дигидроарсенат калия	KH_2AsO_4	$\bar{4} \cdot m$	—182	$2 \cdot m$
Монохлорацетат аммония	$NH_4O_2ClCH_2$	$2 : m$	—150	2
Триглицинсульфат	$(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	$2 : m$	49	2
Триглицинфтороберриллат	$(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2BeF_4$	$2 : m$	70	2
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$	$m \cdot 2 : m$	—50	(2)
Аммонийкадмийсульфат	$(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$	3/2	—190	(3)
Квасцы	$M^I[M^{III}(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$	$\bar{6}/2$	~—220	(2)
Колеманит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	$2 : m$	—6	(2)
Глициннитрат серебра	$(CH_2NH_2COOH) \cdot AgNO_3$	$2 : m$	—55	(2)
Тиомочевина	CH_4N_2S	$m \cdot 2 : m$	—105	$(2 \cdot m)$

При просмотре литературы нами были выбраны вещества, у которых изменения симметрии при фазовых переходах подчиняются кристаллографическому признаку наличия спонтанной поляризации (табл. 2).

Таблица 2

Изменение точечной симметрии при фазовом переходе

Соединения	Химическая формула	Точечная симметрия до фазового перехода	$T_{пер}$, °C	Точечная симметрия после фазового перехода
Азотнокислый рубидий	$RbNO_3$	$\bar{6}/4$	164	$3 \cdot m$
Азотнокислый цезий	$CsNO_3$	$\bar{6}/4$	154	$3 \cdot m$
Азотистокислый натрий	$NaNO_2$	$m \cdot 2 : m$	158	$2 \cdot m$
Цианистое серебро	$AgCN$	$\bar{6}/4$	190	$3 \cdot m$
Сульфид меди	Cu_2S	$m \cdot 6 : m$	103	$2 \cdot m$
Борацит	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	$3/\bar{4}$	265	$2 \cdot m$

Эти вещества целесообразно исследовать на наличие сегнетоэлектрических свойств.

В заключение необходимо отметить, что приведенные выше кристаллохимический признак существования сегнетоэлектриков, содержащих водород, и кристаллографический признак возникновения спонтанной поляризации все же являются только необходимыми, но не достаточными. Хотя они и облегчают поиск новых сегнетоэлектриков, однако не делают его полностью теоретически обоснованным и наикратчайшим. Поэтому исследование диэлектрических свойств веществ, перечисленных в табл. 2, и поиски достаточного условия существования спонтанной поляризации в кристаллах явятся предметом дальнейшей работы.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность Л. З. Русакову, И. С. Резу и В. В. Гладкому за помощь в работе.

Институт кристаллографии Академии наук СССР
ЦНИЛП Комитета по радиоэлектронике
Совета Министров СССР

Цитированная литература

1. Смоленский Г. А., Успехи физ. наук, **62**, 41 (1957).
2. Matthias B. T., Miller C. E., Remeika J. P., Phys. Rev., **104**, 849 (1956).
3. Hoshino S., Matthias B. T., Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., **107**, 1255 (1957).
4. Solomon A. L., Phys. Rev., **104**, 1191 (1956).
5. Pepinsky R., Okaya Y., Matthias B. T., Acta Crystallogr., **10**, 600 (1957).
6. Chynoweth A. G., Acta Crystallogr., **10**, 511 (1957).
7. Pepinsky R., Okaya Y., Eastmann D. E., Matthias B. T., Phys. Rev., **107**, 1538 (1957).
8. Matthias B. T., Remeika J. P., Phys. Rev., **107**, 1727 (1957).
9. Смоленский Г. А., Кожевникова Н. В., Докл. АН СССР, **76**, 519 (1951).
10. Matthias B. T., Phys. Rev., **75**, 1771 (1949).
11. Megaw H. D., Acta Crystallogr., **7**, 187 (1954).
12. Желудев И. С. и Шувалов Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 264 (1957).
13. Желудев И. С. и Шувалов Л. А., Кристаллография, **1**, 681 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Л. ХОДАКОВ и М. Л. ШОЛОХОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТА И СТАННАТА БАРИЯ

Среди монокристаллов твердых растворов сегнетоэлектриков система $Ba(Sn - Ti)O_3$ представляет особый интерес. В ряде исследований [1—4], посвященных изучению свойств поликристаллических твердых растворов титаната и станната бария, было установлено, что эта система обладает большой зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного поля. Для состава $Ba(Ti - 90\%, Sn - 10\%)O_3$ величина ε превышает 20 000 при сравнительно небольших значениях напряженности полей (менее 2 kV $см^{-1}$).

На основе небольших добавок к титанату бария Вербицкая получила сегнетоэлектрики с резко выраженными нелинейными свойствами, так называемые вариконды [5, 6]. Коэффициент нелинейности для варикондов $\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_0} > 9$ (ε_m — максимальное значение диэлектрической проницаемости, ε_0 — значение диэлектрической проницаемости в слабом поле), причем максимальное значение достигается в поле 0,5 kV $см^{-1}$. У твердых растворов $BaTiO_3$—$BaSnO_3$ также сильно выражена зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости от смещающего постоянного поля.

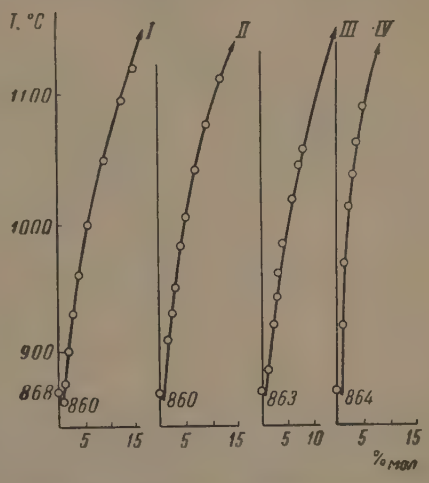


Рис. 1. Кривые кристаллизации твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ из расплава в K_2F_2

Эти свойства уже нашли себе применение; поэтому получение монокристаллов подобных соединений представляет не только научный интерес, но может иметь и практическое значение.

Ранее [7—9] нами были получены монокристаллы твердых растворов (Ba — Sr) TiO_3 и (Ba — Pb)TiO_3, однако первые опыты по выращиванию монокристаллов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ оказались более сложными.

В качестве растворителя для получения монокристаллов изоморфных смесей $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ мы использовали раствор фтористого калия. Основанием для этого явилась исследованная нами поверхность кристаллизации сечения K_2F_2 — $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$, указывающая на образование непрерывного ряда твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$.

На рис. 1 приведены кривые кристаллизации некоторых разрезов этого сечения. Наличие в застывших расплавах фазы изоморфных смесей $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ подтверждено также рентгеноструктурным анализом, проведенным Е. Г. Фесенко.

Проведено две серии опытов: в первой серии в качестве исходного материала использованы смеси различных концентраций из $BaTiO_3$

со SnO_2, прошедшие предварительно обжиг при 1200°; во второй — заранее изготовленные поликристаллические твердые растворы $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ соответствующих концентраций.

Кристаллы получали в закрытом платиновом тигле в силитовой печи. Во всех случаях к исходным смесям добавлено 0,01 %вес Fe_2O_3. Кристаллы отмывались горячей водой, слегка подкисленной HNO_3. В настоящей работе описаны только две партии кристаллов, свойства которых исследованы наиболее детально. Исследование кристаллов других партий продолжается.

Таблица 1

Данные о кристаллах двух партий

Исходный расплав	Температурный режим	Данные спектрального анализа о составе кристаллов	Внешний вид кристаллов
	1-я партия		
82% K_2F_2 + +18% [95% $BaTiO_3$ + 5% + SnO_2]	Нагрев до 1350° Выдержка в течение 8 час. Охлаждение до 860° по 20° в час	95% $BaTiO$ + +5% $BaSnO_3$	Светло-желтые прозрачные кристаллы, в большинстве мелкие. Форма несовершенная. Некоторые в виде трехгранных пластинок и кубиков с длиной ребра 2÷2,5 мм (см. рис. 2)
	2-я партия		
82% K_2F_2 + +18% [90% $BaTiO_3$ + +10% SnO_2]	Нагрев до 1350° Выдержка в течение 12 час. Охлаждение по 50° в час	Состав кристаллов, полученных в различных частях тигля, не одинаков: а) 95% $BaTiO_3$ + +5% $BaSnO_3$ б) 90% $BaTiO_3$ + +10% $BaSnO_3$ в) 89% $BaTiO_3$ + +11% $BaSnO_3$	Светло-желтые прозрачные кристаллы в виде кубиков с длиной ребра до 1,5 мм

Данные о полученных кристаллах приведены в табл. 1. Данные о составе кристаллов второй партии свидетельствуют о трудности протекания реакции замещения двуокиси титана в $BaTiO_3$ на SnO_2 и образования твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$. На это также было обращено внимание при попытке изучить диаграмму плавкости сечения K_2F_2 — $BaTiO_3$ — SnO_2. Установлено, что смеси $BaTiO_3$ + SnO_2, содержащие более 10% SnO_2*, полностью не растворяются. Спектральным анализом установлено, что нерастворимой частью смеси является двуокись олова. По-видимому, 10—11% SnO_2 является тем предельным количеством, которое

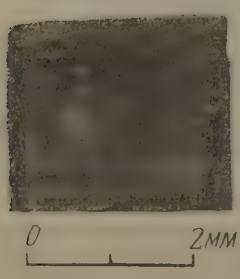


Рис. 2. Внешний вид кристаллов первой партии

может заместить собою TiO_2 в $BaTiO_3$ с последующим образованием твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$.

Более детальное исследование реакции $BaTiO_3$ + SnO_2 продолжается. Однако уже имеющиеся данные свидетельствуют о том, что для получения

* Проценты всюду молекулярные.

монокристаллов непрерывного ряда твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ с содержанием $BaSnO_3$, превышающим 10—11%, следует к смесям $BaTiO_3 + SnO_2$ добавлять $BaCO_3$ в стехиометрическом количестве в отношении к SnO_2.

Диэлектрические свойства полученных кристаллов измерялись на куметре при $f = 10^6$ Hz, на мосте ИЕН-2 при 10^3 Hz, на неуравновешенном мостике при 50 Hz. Реверсивная диэлектрическая проницаемость измерялась при $f = 10^6$ Hz и напряженности переменного поля 25 V см$^{-1}$. Осциллограммы снимались по обычной схеме.

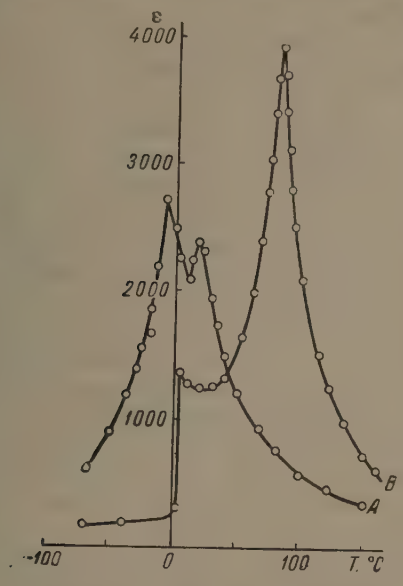


Рис. 3

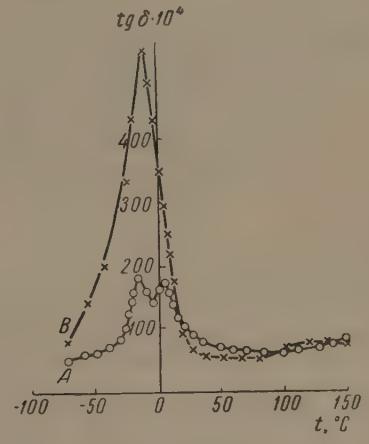


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость ε кристаллов первой партии от температуры: *A* — кристалл, не прошедший термической обработки, *B* — после термической обработки. $f = 10^6$Hz; $E = 25$ V см$^{-1}$

Рис. 4. Зависимость tgδ от температуры (первая партия). $f = 10^6$Hz; $E = 25$ V см$^{-1}$

Полученные кристаллы подвергались термической обработке, которая состояла в прогреве их при высокой температуре (1200°) в течение 2 час. После термической обработки они несколько темнели. (В дальнейшем кристаллы, не прошедшие термическую обработку, мы будем обозначать буквой *A*, а прошедшие — буквой *B*). Необходимость в таком прогреве, улучшающем сегнетоэлектрические свойства, была нами установлена ранее для ряда монокристаллов других твердых растворов сегнетоэлектриков [7—10].

До прохождения термической обработки кристаллы первой партии имеют два максимума диэлектрической проницаемости: при +18° и —7° (рис. 3). После обработки первый максимум появляется при 82°, что совпадает с температурой Кюри исходной керамики $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ и литературными данными, а второй — при 2°. Можно полагать, что наблюдаемые аномалии обусловлены механическими напряжениями, возникающими в процессе кристаллизации вследствие неблагоприятного температурного режима. Это приводит к понижению тетрагональности решетки и, соответственно, к смещению точки фазового перехода. По мере термической обработки механические напряжения уменьшаются, тетрагональность ячейки увеличивается и кристаллы делаются «нормальными». Следует иметь в виду, что прогревом не всегда удается полностью «снять» искажения решетки. В этом случае температура верхнего фазового перехода соответствует той, которая должна быть для данного состава. Од-

нако у многих кристаллов, несмотря на термическую обработку, сохраняется малый рост ε в точке Кюри, а также менее резко выражена зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности поля (по сравнению с исходной керамикой). Прогрев при более высокой температуре (1300—1400°) не давал улучшенных результатов. Кристаллы первой партии, не прошедшие термической обработки, имеют обычные петли гистерезиса при температурах, превышающих температуру максимума ε более чем на 50°. Это, по-видимому, связано с тем, что под воздействием электрического поля в несколько kV $см^{-1}$ у рассматриваемых кристаллов с искаженной решеткой вблизи температуры фазового перехода увеличивается тетрагональность и точка фазового перехода смещается в область более высоких температур. Электрическое поле таким образом частично «компенсирует» механические напряжения и в этом смысле действует подобно термической обработке.

Таблица 2

Температуры (в°С) максимумов ε кристаллов и керамики

	1-й максимум	2-й максимум	3-й максимум
Кристаллы *A*	18	—7	
Кристаллы *B*	82	6	
Поликристаллическая керамика	83	37	2

Несколько странным является расположение точек нижнего фазового перехода у кристаллов первой партии. В табл. 2 приведены температуры максимумов диэлектрической проницаемости кристаллов и керамики. В то время как температуры верхнего фазового перехода у керамики и кристалла, прошедшего термическую обработку, почти совпадают, нижние максимумы сдвинуты более чем на 30°.

Возможно, что необычное для данного состава расположение максимумов также связано с неполным снятием механических напряжений при термической обработке, в результате чего пределы существования тетрагональной области расширены.

Диэлектрические потери, как видно из рис. 4, небольшие — меньше чем для поликристаллических образцов соответствующего состава.

Кристаллы второй партии, содержащие 5% $BaSnO_3$, по своим диэлектрическим свойствам близки к рассмотренным выше кристаллам первой партии. Они также требовали термической обработки при температуре 1200°, после которой их сегнетоэлектрические свойства улучшались. Диэлектрические параметры кристаллов второй партии, содержащих до 11% $BaSnO_3$, еще не изучались. Здесь приходится сталкиваться с некоторыми дополнительными трудностями в связи с их малыми размерами.

В заключение авторы выражают благодарность Н. С. Новосильцеву за интерес к настоящей работе.

Научно-исследовательский физико-математический институт
при Ростовском-на-Дону гос. университете

Цитированная литература

1. Смоленский Г. А., Розгачев К. И., Докл. АН СССР, 79, 53 (1951).
2. Смоленский Г. А., Юсупов В. А., Ж. техн. физ., 24, 1375 (1954).
3. Nomura S., J. Phys. Soc. Japan, 10, 112 (1955).
4. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Ж. техн. физ., 26, 310 (1956).
5. Вербицкая Т. Н., Докл. АН СССР, 100, 29 (1955).
6. Вербицкая Т. Н., Изв. Томского политехнич. ин-та, 91, 355 (1956).
7. Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Докл. АН СССР, 108, 825 (1956).
8. Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Ходаков А. Л., Докл. АН СССР, 111, 1025 (1956).
9. Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Рост кристаллов, стр. 294.— Изд. АН СССР, 1957.
10. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Докл. АН СССР, 85, 1263 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. Л. ШОЛОХОВИЧ и В. И. ВАРИЧЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $PbO - BaO - B_2O_3 - TiO_2$

Подбор растворителей для получения из расплавленных сред монокристаллов свинцовосодержащих сегнетоэлектрических веществ осложнен тем, что многие вещества в расплавах значительно понижают устойчивость последних [1]. Еще в большей степени осложняется подбор растворителей для получения монокристаллов сегнетоэлектрических изоморфных смесей, содержащих свинцовосодержащие вещества. В этом случае к указанной выше трудности добавляется еще и тот факт, что ряд растворителей в расплавах уменьшают прочность твердых растворов и приводят к их разрыву на отдельные компоненты.

Поиски наиболее подходящего растворителя для получения монокристаллов $PbTiO_3$ привели к целесообразности использования для этой цели расплавов из $PbO - B_2O_3 - TiO_2$ [2]. Из этого расплава кристаллы получаются светлыми, прозрачными, хорошо ограниченными и образуются при относительно невысоких температурах (900—950°).

Задачей данной работы явилось исследование взаимодействия боратов свинца и бария с титанатами свинца и бария с тем, чтобы выявить влияние указанных боратов на устойчивость твердых растворов титанатов бария и свинца и установить возможность получения их из указанного расплава в виде монокристаллов.

Система $PbO - TiO_2 - B_2O_3 - BaO$ в расплавах является сложной четырехкомпонентной и графически может быть представлена тетраэдром.

В нашей работе приведены данные о поверхности кристаллизации сечения [50% PbO +50% B_2O_3] — $PbTiO_3$—$Ba(BO_2)_2$—$BaTiO_3$ этого тетраэдра. Исследование проведено в платиновом тигле визуально-политермическим методом. В работе использовались: B_2O_3 и $BaCO_3$ х. ч., PbO ч. д. а., TiO_2 ч. д. а. и дополнительно очищенный продолжительным кипячением в 10%-ной соляной кислоте.

Исследованы боковые стороны сечения и 24 внутренних разрезов. Расположение разрезов показано на рис. 1, а данные разрезов и боковых сторон — на рис. 2—4. Боковая сторона [50% PbO + 50% B_2O_3] → → $PbTiO_3$* (рис. 3, кривая *II*) представляет собой сечение системы $PbO - TiO_2 - B_2O_3$ [2], являющейся боковой гранью тетраэдра. Диаграмма плавкости этого сечения состоит из короткой ветви стеклообразной фазы неустановленного нами состава и ветви прекрасно кристаллизующегося титаната свинца. В боковой стороне [50% PbO + 50% B_2O_3] → $Ba(BO_2)_2$ (кривая *I*) из-за стеклообразования удалось исследовать только ветвь кристаллизации $Ba(BO_2)_2$. На боковой стороне $Ba(BO_2)_2$ — $BaTiO_3$ (кривая *III*), помимо компонентов, имеется ветвь кристаллизации фазы, состав которой окончательно нами еще не установлен и обозначен в данной работе фазой *A*. Плавкость системы $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ из-за высоких температур плавления и непрочности $PbTiO_3$ мы не исследовали, в твердых же фазах этой системы рядом исследователей неоднократно доказано образование непрерывного ряда изоморфных смесей [3—6]. На рис. 1 представлена поверхность кристаллизации сечения [50% PbO + 50% B_2O_3] — $BaTiO_3$ — $Ba(BO_2)_2$ — $PbTiO_3$, построенная на основании полу-

* Проценты всюду молекулярные.

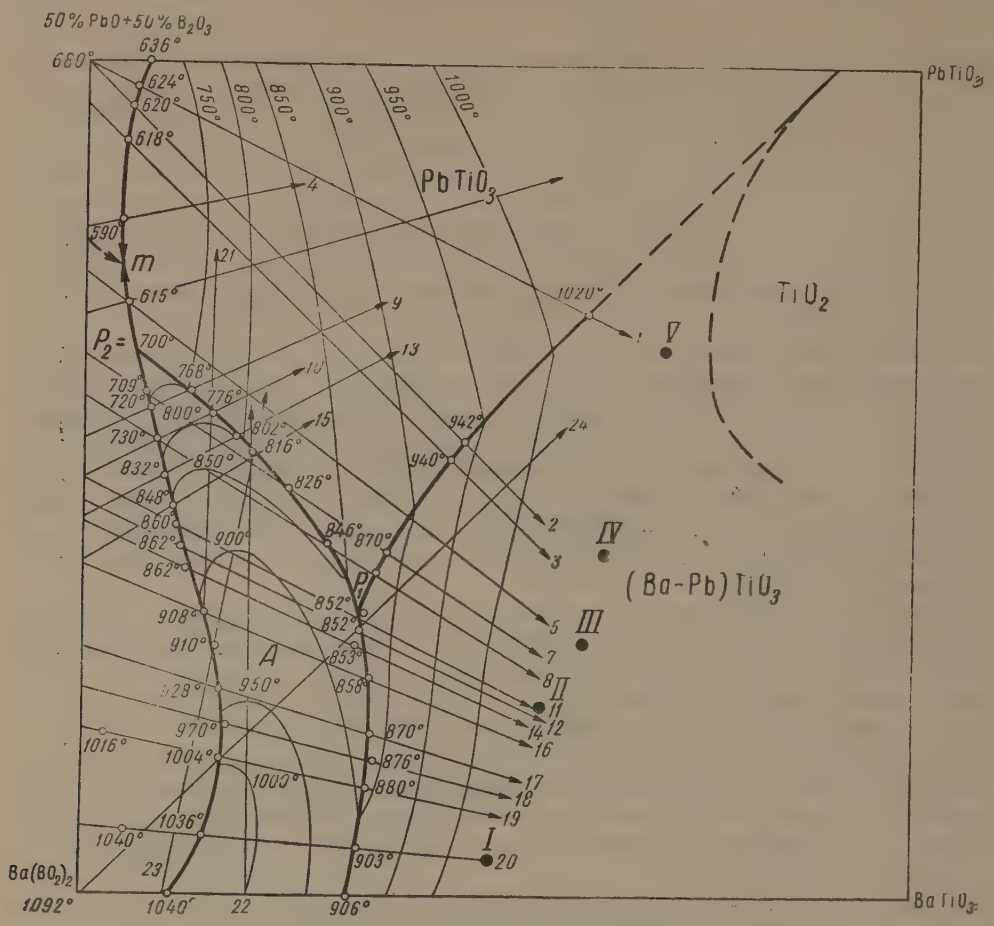


Рис. 1. Расположение разрезов

ченных нами данных. Мы видим, что наибольшее поле системы принадлежит непрерывному ряду изоморфных смесей (Ba — Pb)TiO_3. Пунктиром показана область TiO_2, образующегося за счет разложения $PbTiO_3$ при высоких температурах. В табл. 1 представлены размеры площадей различных фаз системы.

Таблица 1

№ полей	Кристаллизующаяся фаза	Площадь в процентах от общей площади поверхности кристаллизации сечения
1	Поля стеклообразных фаз из PbO и B_2O_3 в поле $Ba(BO_2)_2$*	9,8331
2	*A*	9,8359
3	(Ba — Pb) TiO_3 и TiO_2**	49,8872
4	$PbTiO_3$	30,4438

* Поля ввиду стеклообразования не разграничены.

** Граница полей кристаллизации не установлена.

Несмотря на большое поле изоморфных смесей (Ba— Pb)TiO_3, кристаллизация их возможна только при относительно высоких концентрациях титанатов свинца и бария и высоких температурах. При менее высоких температурах из расплавов, расположенных в верхней части системы, кристаллизуется титанат свинца, а из расплавов нижней части системы — фаза *A*. При 852° в точке P_1 имеет место совместное сосуществование двух фаз: фазы (Ba — Pb)TiO_3 и фазы *A*. При 700° в точке P_2 фаза *A* разлагается, а при температуре между 615—690° в точке *m* — наинизшей точке сечения — кристаллизуется $PbTiO_3$ и неустановленная нами фаза из смеси PbO и B_2O_3. Итак, наличие большого поля кристаллизации изоморфных смесей (Ba — Pb)TiO_3 в исследованном сечении представ-

ляет возможность использовать данные расплавы для получения монокристаллов (Ba — Pb)TiO_3 различных концентраций. Однако наличие в твердой фазе при окончательном охлаждении расплавов, помимо изоморфных смесей титанатов свинца и бария, также и кристаллов $PbTiO_3$ создает неудобство разделения фаз. Поэтому следует выращивать моно-

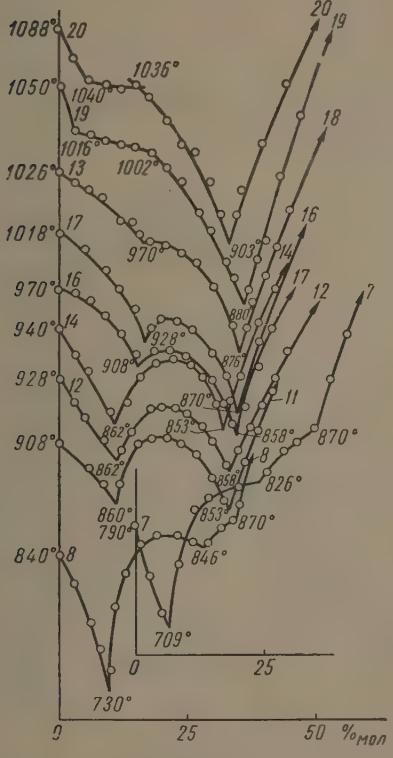


Рис. 2

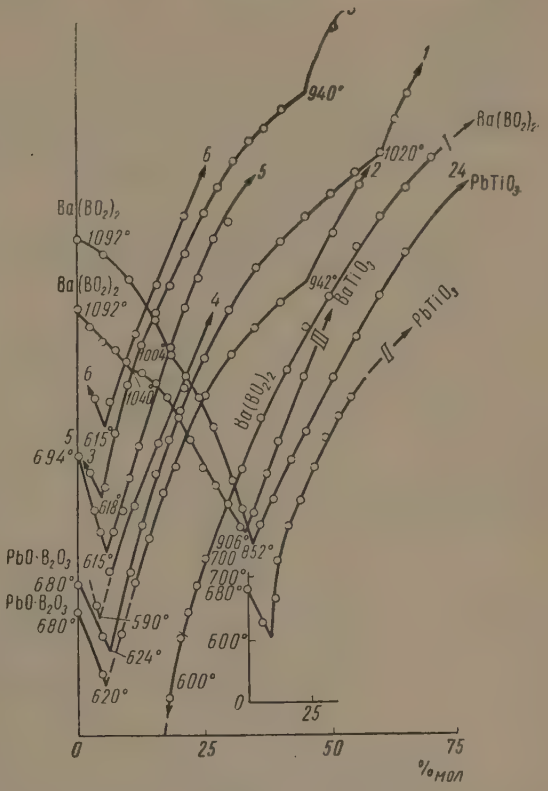


Рис. 3

Рис. 2. Плавкость разрезов *7*, *8*, *11*, *12* *16*, *20* через сечение [50% PbO + + 50% B_2O_3] — $PbTiO_3$ — $Ba(BO_2)_2$ — $BaTiO_3$

Рис. 3. Плавкость разрезов *1—6* и боковых сторон исследованного сечения

кристаллы (Ba — Pb)TiO_3 при возможно высоких температурах, а при температуре порядка 950° сливать расплав с образовавшихся кристаллов.

Мы получали кристаллы в платиновом тигле в силитовой печи охлаждением расплавов от 1350 до 950°, а затем печь выключали. Концентрации и температурный режим устанавливались в соответствии с данными, приведенными на рис. 1—4. Полученную смесь кристаллов обрабатывали расплавом фтористого калия, расплавляя при этом мелкие кристаллики, выпавшие в процессе быстрого охлаждения расплава, наиболее же крупные отмывали концентрированной азотной кислотой, а затем водой. На рис. 5, где приведен температурный ход диэлектрической проницаемости, кружками, пронумерованными римскими цифрами, обозначены составы расплавов, использовавшиеся для получения кристаллов (Ba — Pb)TiO_3.

В табл. 2 приведены данные о кристаллах. Составы полученных кристаллов *II* и *IV* несколько сдвинуты в сторону меньшего содержания $PbTiO_3$. Особо значительный сдвиг состава имеет место у кристаллов *V*, что, по-видимому, объясняется более продолжительной выдержкой данного расплава при высокой температуре.

Образование кристаллов твердых растворов (Ba — Pb)TiO_3 во всех случаях подтверждено рентгеноструктурным анализом*. Полученные

* Рентгеноструктурное исследование проведено Е. Г. Фесенко.

кристаллы по форме не совершенны. Кристаллы партий *IV* и *V* — светло-желтые, прозрачные. Кристаллы *I*, *II* и *III* — темные. Монодоменность всех партий, по-видимому, выдержана только в наиболее мелких кристаллах. Кристаллы всех партий исследовались, будучи предварительно отожжены при 1200° в течение 2 час. Измерения произведены на кумметре при частоте 10^6 Hz*.

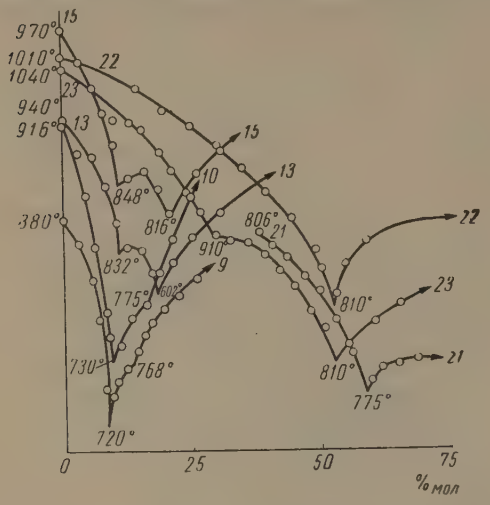


Рис. 4. Плавкость разрезов *9*, *19*, *13*, *15*, *21*, *22*, *23* через исследованное сечение

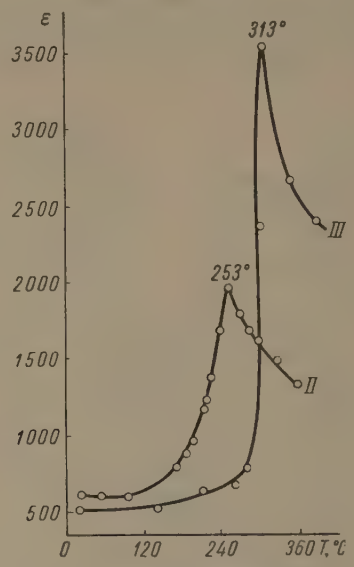


Рис. 5. Температурный ход диэлектрической проницаемости кристаллов *II* и *III* партий (см. табл. 2)

Таблица 2

	Состав исходного расплава	Ожидаемый состав кристаллов	Состав полученных кристаллов	Температура Кюри
I	8%[50%PbO +50%B_2O_3] + +92%$Ba(BO_2)_2$→50%$BaTiO_3$	$(Ba_{0,92}—Pb_{0,08})TiO_3$	$(Ba_{0,92}—Pb_{0,08})TiO_3$	152
II	50%[50%PbO + 50%B_2O_3]+ +50%$Ba(BO_2)_2$→55%$BaTiO_3$	$(Ba_{0,59}—Pb_{0,41})TiO_3$	$(Ba_{0,64}—Pb_{0,36})TiO_3$	253
III	75%[50%PbO + 50%B_2O_3] + + 25%$Ba(BO_2)_2$ → 60%$BaTiO_3$	$(Ba_{0,50}—Pb_{0,50})TiO_3$	$(Ba_{0,50}—Pb_{0,50})TiO_3$	313
IV	[50%PbO +50%B_2O_3]→63%$BaTiO_3$	$(Ba_{0,41}—Pb_{0,59})TiO_3$	$(Ba_{0,44}—Pb_{0,56})TiO_3$	322
V	30%[50%PbO +50%B_2O_3]→ → 70%[50% $BaTiO_3$ + 50%$PbTiO_3$]	$(Ba_{0,10}—Pb_{0,90})TiO_3$	$(Ba_{0,25}—Pb_{0,75})TiO_3$	401

Примечание. Римскими цифрами обозначены исходные расплавы и полученные из них кристаллы.

Авторы выражают благодарность Н. С. Новосильцеву за интерес к настоящей работе.

Научно-исследовательский физико-математический институт
при Ростовском-на-Дону гос. университете

Цитированная литература

1. Беляев И. Н., Шолохович М. Л., Баркова Г. В., Ж. общ. химии, **1**, (5) 1026 (1956).
2. Шолохович М. Л., Ж. неорган. химии, *5*, 134 (1958).
3. Смоленский Г. А., Докл. АН СССР, **70**, 405 (1950).
4. Nomura S., Sawardo S., Phys., Japan, **6**, 36 (1951).
5. Фесенко Е. Г., Слабченко А. Г., Ж. техн. физ., 27 (7), 1288 (1954).
6. Qarrie M. C., Amer. Ceram. Soc. Bull., **9**, 9,34 (1955).

* Диэлектрические измерения проведены А. Л. Ходаковым.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. А. БЛОХИН и А. Т. ШУВАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА ПО РЕНТГЕНОВСКИМ СПЕКТРАМ

В настоящей работе исследованы K-спектры испускания и поглощения Ti, L-спектры испускания и поглощения Zr, K-спектр поглощения Fe и L-спектры поглощения Sr и Ba и $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrFeO_3$, $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$.

Спектры получены на длинноволновом фотографическом вакуумном рентгеновском спектрографе с кристаллом кварца (1010), изогнутым по радиусу 500 мм. При съемке спектров испускания рентгеновская трубка работала при напряжении $4V_0$, где V_0 — потенциал возбуждения соответствующего спектра, и токе 4—10 mA. Спектры поглощения сняты на фоне сплошного спектра вольфрамового анода при напряжении $2\ V_0$ и токе 28—30 mA. Изучен также спектр флуоресценции Ti в $BaTiO_3$. Флуоресценция возбуждалась K-серией первичного излучения хрома при напряжении на рентгеновской трубке $\sim$ 35 kV и токе 30 mA.

Спектры Zr и Sr получались в первом порядке, Ti и Ba — во втором, Fe — в четвертом. Разрешающая сила спектрографа в области L_{III}-спектров Ba и K-спектров Ti — порядка 4200, в области L_{III}-спектра Zr — порядка 18500.

На рис. 1 представлены K-спектры Ti в $BaTiO_3$, K-спектр поглощения Fe в $SrFeO_3$ и L_{III}-спектры поглощения Ba и Sr в тех же соединениях. Эмиссионная линия TiK_{β_5} отображает распределение электронов p-симметрии в валентной полосе кристаллической решетки соединения, спектр поглощения TiK—распределение p- и частично d-состояний * в полосе проводимости. Слабый максимум на длинноволновой стороне K-края Ti(Fe) отделен от основного края поглощения разрывом шириной 2—3 eV. Таким образом, в этих соединениях образуются две полосы проводимости: из них первая полоса содержит в основном d-состояния, вторая — p-состояния.

L_{III}-спектры Ba и Sr сдвинуты по шкале энергий в коротковолновую сторону на величину разности энергий K-уровня Ti(Fe) и L_{III}-уровня Ba(Sr). При этом яркие селективные линии L_{III}-поглощения Ba и Sr совпали по положению со слабым длинноволновым максимумом K-спектра поглощения Ti(Fe). Это говорит о том, что при поглощении квадрупольные переходы с K-уровня Ti(Fe) и дипольные — с L_{III}**-уровня Ba(Sr) происходят в обобщенную d-полосу проводимости.

* У ионов титана в соединениях заняты электронами одно—два $3d$-состояния, число же свободных $3d$-состояний равно 8—9, т. е. значительно выше. Вероятность переходов d-электронов на $1s$-уровень очень мала — в 13 раз меньше, чем вероятность переходов p-электронов [1]. Поэтому структура, обусловленная $3d$-состояниями, проявляется лишь в спектре поглощения в виде слабого максимума с длинноволновой стороны главного края TiK. В пользу такой интерпретации говорит также тот факт, что этот максимум, присутствующий в спектрах поглощения соединений переходных элементов группы железа, слабеет и исчезает по мере заполнения $3d$-оболочки с ростом порядкового номера элемента [2].

** Как следует из экспериментальных данных [3, 4], вероятность переходов s-электронов на L_{III}-уровень на один-два порядка меньше, чем вероятность переходов d-электронов. Поэтому L_{III}-спектры практически описывают распределение d-состояний.

L_{III}-спектры Zr и Ba в $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$ представлены на рис. 2. Эмиссионная линия L_{β_2} и селективная линия L_{III}-поглощения отображают распределение d-состояний* соответственно в валентной полосе и полосе проводимости. Между полосами хорошо виден разрыв ~ 2 eV.

Во всех исследованных спектрах катионов, центрирующих кислородный октаэдр, имеется линия, обусловленная переходами валентных элек-

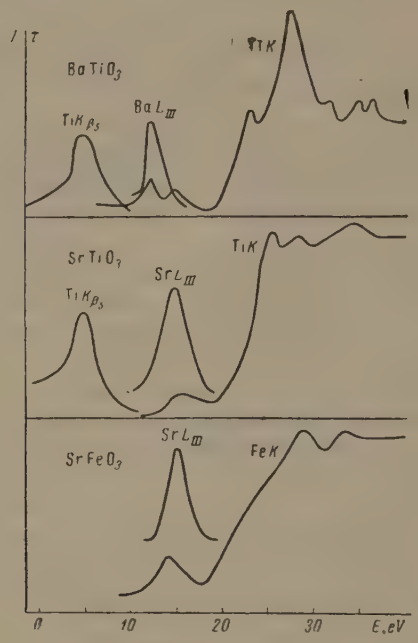


Рис. 1

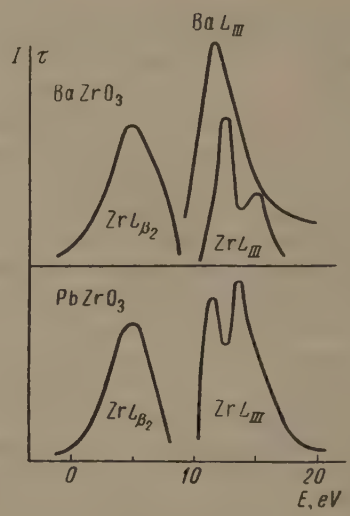


Рис. 2

Рис. 1. Спектры испускания и поглощения ионов, входящих в соединения $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrFeO_3$; L_{III}-спектры поглощения Ba и Sr смещены на величину разности энергий уровней TiK (FeK) и Ba L_{III} (Sr L_{III})

Рис. 2. Спектры испускания и поглощения Zr в $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$ и L_{III}-спектр поглощения Ba и $BaZrO_3$; L_{III}-спектр Ba смещен на величину разности энергий уровней Zr L_{III} и Ba L_{III}. Кривые спектров для $PbZrO_3$ исправлены на ширину L_{III}-уровня Zr и на искажения, внесенные аппаратурой

тронов. Этот факт свидетельствует о частично ковалентном характере химических связей в этих соединениях, поскольку при чисто ионной связи облако валентных электронов целиком локализуется у анионов и соответствующая линия не могла бы наблюдаться.

Для грубой оценки доли ковалентных связей была определена интенсивность линии K_{β_5} по отношению к линии K_{β_1} для Ti (металлического и в $BaTiO_3$). Получены значения, соответственно, 0,020 и 0,035, т. е. в $BaTiO_3$ около иона Ti удерживается большее число p-электронов, чем в металле, что указывает на значительную долю ковалентной связи Ti в кислородном октаэдре решетки $BaTiO_3$.

По графику на рис. 3 можно найти, какому числу электронов соответствуют определенные интенсивности. Кривая *1* изображает зависимость относительной интенсивности $I(K_{\beta_{1,3}})/I(K_{\beta_1})$ от порядкового по-

* См. сноску на стр. 1453.

мера Z для чистых элементов в твердом состоянии *, кривая *2* — зависимость от Z числа $4p$-электронов в свободных атомах. Светлыми кружками отмечены данные, полученные в настоящей работе. Как видно из рис. 3, иону Ti в $BaTiO_3$ соответствует 1,3 валентных p-электрона. Кроме того, у иона Ti имеются еще d- ** и, по-видимому, s-электроны; таким образом, доля ковалентной связи Ti и $BaTiO_3$ более 35%.

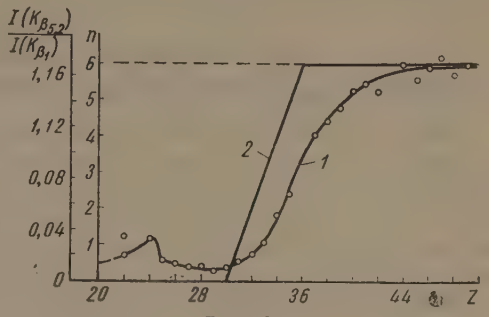


Рис. 3

Одним из авторов исследована зависимость положения полос проводимости в $BaTiO_3$ от температуры [6]. Обнаружено, что по мере повышения температуры с приближением к сегнетоэлектрической точке Кюри полоса проводимости смещается в сторону валентной полосы, разрыв энергий уменьшается. В точке Кюри это смещение достигает наибольшей величины $\sim 0{,}6$ eV; при дальнейшем возрастании температуры полоса проводимости смещается в обратном направлении и возвращается к прежнему положению. Интересно отметить, что энергия активации для $BaTiO_3$, определенная по температурному ходу электропроводности [7], обнаруживает такую же зависимость от температуры, причем в точке Кюри она уменьшается как раз на 0,6 eV.

Выводы

1. Полоса валентных электронов соединений со структурой перовскита является гибридной с большой примесью p-состояний.
2. Экспериментально подтверждено образование обобщенной полосы проводимости.
3. Полоса проводимости имеет в основном d-характер с небольшой примесью p-состояний.
4. Следующая полоса свободных состояний имеет в основном p-характер с неравномерным распределением плотности состояний.
5. Зарядность иона Ti в $BaTiO_3$ во всяком случае не более 2,7.
6. Обнаружено уменьшение энергий электронных состояний полосы проводимости вблизи точки Кюри.

Ростовский-на-Дону гос. университет

Цитированная литература

1. Beckman O., Arkiv för Fysik, 9, 495 (1955).
2. Hanson H. P., Knight J. R., Phys. Rev., 107, 632 (1956).
3. Jönsson A., Z. Phys., 36, 426 (1926).
4. Hicks V., Phys. Rev., 36, 1273 (1930); 38, 572 (1931).
5. Meyer H. T., Wiss. Veröffentlich. aus dem Siemens-Konzern, 7, 108 (1929).
6. Блохин М. А., Докл. АН СССР, 95, 1165 (1954).
7. Busch G., Flury H., Merz W., Helv. phys. acta, 21, 212 (1948).

* Кривая *1* построена по данным Майера [5] по отношению интенсивностей в максимуме линий. Число же p-электронов на уровне пропорционально отношению интегральных интенсивностей. Поскольку валентные и близко прилегающие к ним уровни расширены за счет взаимодействия между атомами в твердом теле, кривая *1* в области $Z < 44$ лежит ниже кривой отношения интегральных интенсивностей.

** На это косвенно указывает наличие линии ZrL_{β_2} в $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$. Эта линия обусловлена переходами валентных d-электронов, а распределение электронов в этих соединениях аналогично распределению их у $BaTiO_3$.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Ф. ЯЦЕНКО

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ТИПА ПЕРОВСКИТ

Почти во всех предложенных теориях сегнетоэлектричества вся ответственность за сегнетоэлектрические аномалии в кристаллах типа перовскит возлагается на кислородный октаэдр с центральным ионом, катиону же отводится вспомогательная роль. При этом теории различаются только постулированием различной картины внутренних движений кислородного октаэдра. Экспериментальное изучение колебательного спектра сегнетоэлектрических кристаллов по спектрам поглощения в инфракрасной (ИК) области и спектрам комбинационного рассеяния позволит высказать некоторые суждения по этому вопросу.

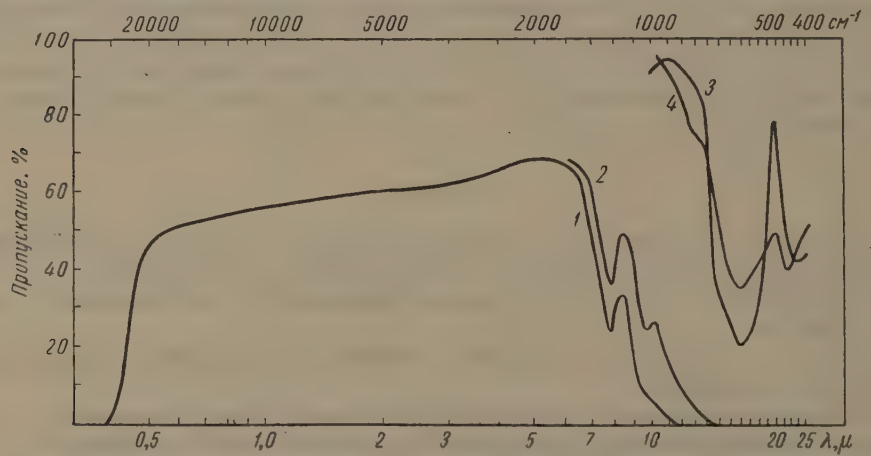


Рис. 1. Пропускание титаната бария: *1* — монокристалл, $d = 0{,}22$ мм; *2* — монокристалл, $d = 0{,}095$ мм; *3* — порошок, $d \approx 1$ μ; *4* — порошок несегнетоэлектрического мелкодисперсного, $d \approx 1$ μ

Для изучения абсорбционных спектров нами использовались спектрометры ИКС-6 (от 0,7 до 25 μ) и ДФС-4 (от 0,3 до 0,7 μ). Последний прибор использовался также для изучения спектра комбинационного рассеяния. Порошкообразные образцы для абсорбционных спектров приготовлялись по методике, описанной в [1].

На рис. 1 представлены спектры поглощения $BaTiO_3$. Монокристаллы обнаруживают сплошное поглощение в диапазоне волн короче 0,4 μ и длиннее 10÷12 μ и сравнительно узкие слабые полосы около 8 μ и 10,3 μ. Порошкообразные образцы с эффективной толщиной 0,5÷2 μ обнаруживают сильные полосы с центром на 17,3 μ и 24,4 μ, причем первая из них имеет уступ около 14,8 μ. При температурах, близких к точке Кюри, и в соответствующих твердых растворах отмеченный уступ ярко выражен и переходит в отдельную узкую полосу, исчезая при температурах выше точки Кюри. Там же показан начинающийся при 4000 Å край собственного поглощения обусловленного переходом электрона из валентной зоны в зону проводимости. На том же рисунке показан спектр поглощения несегнетоэлектрического мелкодисперсного $BaTiO_3$. Заметно уширение полосы ν_1 и отсутствие уступа на 14,8 μ. Частично восстановленный черный $BaTiO_3$ имеет спектр, одинаковый с тетрагональным, но край собственного поглощения растянут на всю видимую область.

Были изучены также абсорбционные инфракрасные спектры других титанатов ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$), цирконатов ($SrZrO_3$, $BaZrO_3$, $PbZrO_3$), станнатов ($SrSnO_3$, $BaSnO_3$) и WO_3. Данные о них сведены в таблицу.

Вещество	Частоты			Силовые постоянные		Заряд	
				10^{-5} CGSE			
	ν_1, $см^{-1}$	ν_2, $см^{-1}$	$\frac{\Delta\nu_1}{\nu_1}$	k_1	k_2	$\frac{n_1}{e}$	$\frac{n_2}{e}$
$PbTiO_3$ *	575	~420	0,34	1,4	0,76	1,8	1,5
$BaTiO_3$ **	578	~410	0,37	1,1	0,90	1,5	1,9
$SrTiO_3$	620	~420	0,33	1,2	0,65	1,9	2,0
$CaTiO_3$	760 590	~430					
$BaTiO_3$ — черн. ***	576	~415					
$BaTiO_3$ — куб.	580	~440	0,42				
$PbZrO_3$ *	593	~380	0,23	1,4	0,54		
$BaZrO_3$	573	~400	0,32				
$SrZrO_3$	584	~400	0,31				
$BaSnO_3$	635	~400	0,21				
$SrSnO_3$	690	435	0,14	1,9	0,74		
WO_3	870	780	0,21	3,3	2,5	1,2	0,88

* Полоса ν_1 уширена в сторону длинных волн. ** Полоса ν_1 имеет уступ на 675 $см^{-1}$. *** Уступ на 670 $см^{-1}$.

Следует заметить, что цирконат и титанат свинца имеют еще полосу около 13,5 μ (не интерпретирована, но во всяком случае не примесная), а полоса ν_1 имеет уступ с длинноволнового края. Замена легкого иона Ti на более тяжелые Zr и Sn приводит к смещению соответствующих спектров в высокочастотную сторону, что указывает на значительное усиление связей центрального иона с кислородом при переходе от титанатов к цирконатам и станнатам.

Спектр инфракрасных колебаний идеальной решетки типа перовскит состоит из трех трехкратно вырожденных полос, одна из которых ($\lambda \approx 40 \div 50$ μ) [2] соответствует колебаниям подрешетки ионов Ba относительно кислородных октаэдров, две другие (ν_1 и ν_2) — внутренним колебаниям кислородного октаэдра (ν_1 — чисто валентное колебание, ν_2 — чисто деформационное колебание, более низкой частоты, чем ν_1) (рис. 2). Подтверждением такой интерпретации служит спектр WO_3, решетка которого состоит только из кислородных октаэдров с ионом W в центре. Слабые полосы поглощения в спектре монокристаллов при 8 μ и 10,3 μ следует интерпретировать как первые обертоны частот ν_1 и ν_2. На рис. 3 представлены полный спектр поглощения перовскитных кристаллов типа $BaTiO_3$ с учетом сантиметровой дисперсии.

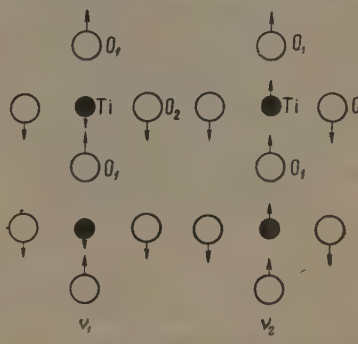


Рис. 2. Колебания кислородного октаэдра: ν_1 — валентное, ν_2 — деформационное

Для большинства изученных веществ вычислены силовые постоянные потенциальной функции валентных и деформационных колебаний в приближении гармонического осциллятора (см. таблицу). Следует отметить, что силовые постоянные $BaTiO_3$ и твердых растворов с температурой Кюри, близкой к комнатной, содержат незначительную мнимую часть. Это же отмечалось и в [2], хотя наши результаты по частотам заметно отличаются. По-видимому, гармоническое приближение в этом случае недопустимо. Измеряя абсолютную интенсивность полос поглощения, можно

определить заряд диполя, связанного с валентными и деформационными колебаниями в гармоническом приближении:

$$n = \frac{Q}{e} = \frac{1}{2\pi e\nu}\sqrt{\frac{k\bar{x}}{\pi N}},$$

где Q, ν, k, $\bar{x}$ — заряд диполя, частота, силовая постоянная и абсолютная интенсивность соответствующего колебания. Результаты также приведены в таблице.

Из сопоставления значений частот основных колебаний и их первых обертонов можно вычислить коэффициенты механической ангармоничности, фигурирующие в разложении колебательной энергии по степеням

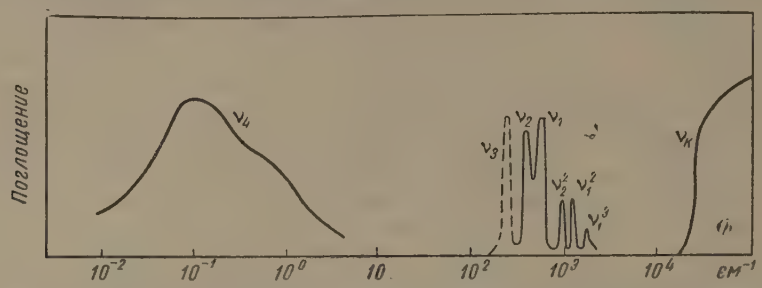


Рис. 3. Поглощение (произвольные единицы) сегнетоэлектрических кристаллов типа перовскит в широком диапазоне электромагнитных волн

квантовых колебательных чисел. Для валентного колебания относительный коэффициент ангармоничности равен 10% (для $BaTiO_3$), в то время как обычно наблюдаемая ангармоничность молекулярных колебаний имеет порядок 1% даже для колебаний самых легких атомов. Большая механическая ангармоничность проявляется также в частичном снятии вырождения валентного колебания (появление уступа полосы ν_1 при 14,8 μ). Из температурных наблюдений за поведением уступа следует, что в окрестности точки Кюри механическая ангармоничность проявляется наиболее резко. Сопоставление интенсивностей полос основного колебания ν_1 и его первого обертона ($\frac{\varkappa_{01}}{\varkappa_{02}} \approx 400$) указывает на незначительную величину электрооптической ангармоничности в инфракрасной области.

Были предприняты усилия получить спектр комбинационного рассеяния в $BaTiO_3$ в надежде обнаружить валентную частоту ν_1. Результат оказался отрицательным, что указывает на незначительную асимметрию связей Ti — O в тетрагональном $BaTiO_3$.

Следует сопоставить полученные результаты и следствия из некоторых теорий сегнетоэлектричества: а) из теории Джейнса [3] следует наличие инфракрасной полосы поглощения $h_{\nu 0} = 4\ kT_k$ (для $BaTiO_3$, $\nu_D = 1100$ см$^{-1}$); этот вывод не подтверждается; б) теория Слейтера [4] принимает во внимание только механическую ангармоничность, в то время как для длин волн $\lambda > 1$ см очень велика ангармоничность электрооптическая; в) соотношение Баррета [5] для критической температуры $T_{кр} = \frac{h\nu}{k} = 410\ n$ находит качественное подтверждение для второй части равенства; г) к сожалению, недостаточная разрешающая способность, достигнутая в эксперименте, не дала возможности проверить прямые следствия теории Мэзона.

Ростовский-на-Дону гос. университет

Цитированная литература

1. Яценко А. Ф., Ж. техн. физ., 17, 2422 (1957).
2. Last J. T., Phys. Rev., 105, 1740 (1957).
3. Jaynes E. T., Ferroelectricity.— Princeton University Press, 1953.
4. Slater J. C., Phys. Rev., 78, 784 (1950).
5. Barret J. H., Phys. Rev., 86, 118 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ТОМ XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. С. КОСМАН и Э. В. БУРСИАН

О ПРИРОДЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА БАРИЯ

Мы уже сообщали [1] о том, что в монокристаллах $BaTiO_3$ было обнаружено явление, аналогичное явлению окрашивания в щелочногалоидных кристаллах (ЩГК). На образцах, методика получения которых описана нами в работе [2], мы исследовали два типа окрашивания: изменение цвета кристаллов от бледно-желтого до красно-бурого в окислительной атмосфере (кислород) и от бледно-желтого до синевато-серого в восстановительной атмосфере (водород, вакуум). При пропускании тока через кристалл от анода распространяется красно-бурая окраска, а от катода — синевато-серая. Положение полосы поглощения красно-бурого кристалла не зависит от способа окраски (окислительная атмосфера или окрашивание с анода) и соответствует приблизительно 450—460 $m\mu$. Центры, обусловливающие красно-бурую окраску, назовем «v-центрами», а синевато-серую — «f-центрами», подчеркивая некоторое сходство с F- и V-центрами в ЩГК.

Рис. 1. Результат закалки в кислороде большого монокристалла

Отметим отличия в поведении окрашивания в $BaTiO_3$ и в ЩГК. Монокристаллы $BaTiO_3$ окрашиваются сравнительно легче, чем ЩГК; v-окрашивание получается даже при комнатной температуре, а при повышенной температуре нет необходимости прибегать к высоким напряжениям (при 300° достаточно 3 V мм). Интенсивность окраски получается много бо́льшая. Фотоэффект в случае v-окрашивания не наблюдается. Проводимость такого кристалла меньше, чем у обесцвеченного (в ЩГК появление окраски сопровождается появлением фотоэффекта и увеличением темновой проводимости). При резком охлаждении окрашенных ЩГК происходит «замораживание» концентрации F-центров, т. е. в холодном кристалле получается концентрация выше равновесной. В $BaTiO_3$ поведение v-окраски иное. Так, если после прогрева в кислороде кристаллы охлаждать постепенно, в течение нескольких часов, то получается v-окраска. Если же охлаждать быстро (закалка), то этой окраски нет. Если резко охладить большой кристалл (больше миллиметра во всех трех измерениях), то внешние части его, остывающие быстрее, и особенно отколовшиеся уголки, оказываются неокрашенными, представляя резкий контраст с центральной густоокрашенной областью (рис. 1).

Концентрация центров окраски в хорошо окрашивающихся кристаллах согласно нашим ориентировочным подсчетам, получается до 10^{19} см$^{-3}$. Вряд ли это может повлиять на структуру всей решетки в целом и вызвать изменение температуры фазовых переходов. Но этого вполне достаточно для значительного изменения электропроводности. А это, в свою очередь, должно повлечь за собой изменение доменного рисунка

и изменение динамики этого рисунка в электрическом поле. Это приведет к изменению формы петли гистерезиса, изменению емкости образца и потерь.

Проверка этих предположений на опыте показала следующее. Обесцвечивание в восстанавливающей атмосфере (не химическое восстановление, о чем мы судим по спектру поглощения кристалла) ведет к значительному увеличению электропроводности. Правда, это сильно зависит от режима охлаждения. При этом почти полностью отсутствует зависимость проводимости от температуры (кривая *А* рис. 2) в диапазоне температур от комнатной до 200°. При более высоких температурах или более высоких напряжениях начинается *v*-центровое окрашивание. При этом электропроводность сначала падает резко, скачком на несколько порядков, а затем уменьшается плавно, в течение всего времени, пока идет окрашивание. При комнатной температуре сопротивление увеличивается в 10^4—10^6 раз. Одновременно появляется сильная температурная зависимость проводимости, соответствующая энергии активации около 1,2—1,4 eV (кривая *Б* рис. 2). Температура фазового перехода (от 120 до 140° в разных партиях образцов) не меняется, с точностью до 3°, при обесцвечивании и *v*-окрашивании.

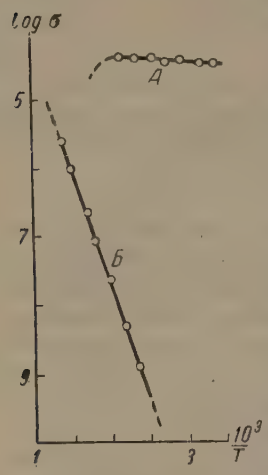


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности для обесцвеченного *А* и окрашенного *Б* кристаллов

Восстановление кристалла начинается с появления *f*-центров. При этом проводимость сильно возрастает. Однако сегнетоэлектрические свойства такого кристалла не исчезают, о чем можно судить по существованию доменной структуры и движению этих доменов в электрическом поле, наблюдавшимися нами в поляризационный микроскоп. Это, конечно, единственный способ обнаружения сегнетоэлектричества в полупроводнике.

Если включить обесцвеченный кристалл в схему Тоуера и Сойера для наблюдения гистерезиса, то получается следующая последовательность петель гистерезиса (рис. 3): *I*—обесцвеченный кристалл; кривая не имеет ничего общего с петлей гистерезиса и указывает только на большую проводимость и на сдвиг фаз; кривая *II* появляется сразу же после *I*. Кривая *III*, а затем и *IV*, появляются много позже, после длительного пребывания кристалла в поле. В результате кристалл оказывается окрашенным.

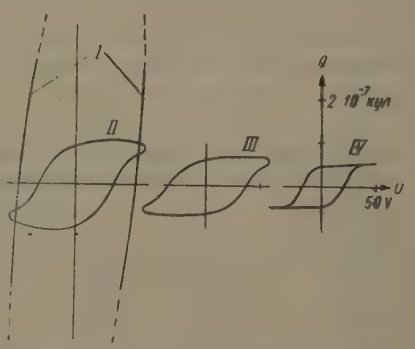


Рис. 3. Последовательное изменение петли гистерезиса в процессе окрашивания

Временные изменения, наблюдающиеся параллельно с окрашиванием, наводят на мысль о связи окрашивания и старения. Правда, здесь следует еще отмежеваться от других временных процессов, таких как высоковольтная поляризация, перестройка доменного рисунка и т. д.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный по нашей просьбе Е. Л. Гальпериным, показал, что параметры решетки $BaTiO_3$ при *v*-окрашивании и обесцвечивании не меняются.

На основании полученных данных можно предложить следующие модели: *v*-центр, по-видимому, представляет собой дефект решетки (отсутствие положительного иона), захвативший одну или несколько дырок; *f*-центр—аналогичная вакансия по кислороду, захватившая один или два

электрона. Окрашивание в кислороде сводится к адсорбции атомов кислорода на поверхности. Затем эти атомы превращаются в ионы путем присваивания электронов с соседних ионов решетки. Это ведет к появлению в решетке дырок, необходимых для образования v-центров. Пустые узлы обоих знаков (дефекты по Шоттки) в решетке всегда имеются. Этому процессу препятствует поле, возникающее в кристалле (кристалл заряжается положительно относительно поверхности). При достаточно высокой температуре это поле ликвидируется либо диффузией ионов кислорода внутрь кристалла, где они заполняют соответствующие пустые узлы, либо перемещением положительных ионов к поверхности, где в результате образуются новые слои решетки. Выбор мог бы быть сделан путем тщательного измерения плотности. Возникновение центров происходит, по-видимому, аналогично.

Перемещение окраски по кристаллу можно объяснить наличием в кристалле достаточного количества дефектов, в которые последовательно попадают дырки, идущие с анода, образуя все новые и новые v-центры. Правда, для сохранения нейтральности любой части кристалла придется предположить существование вначале такого же количества положительных дефектов, а также электролитическую проводимость, обусловливающую возможность перемещения дефектов. Перемещение f-облака обусловлено движением электронов.

Таким образом, для окрашивания кристаллов $BaTiO_3$ необходимо наличие дефектов (пустые узлы). В таком случае по максимальной густоте окрашивания можно, измеряя коэффициент поглощения, определить концентрацию таких дефектов. Это один из методов оценки качества монокристаллов. Так было обнаружено, что кристаллы, выращенные по методу Ремейки, с добавкой Fe_2O_3 почти не окрашиваются, что говорит об их большем совершенстве в смысле микроструктуры.

Ленинградский гос. педагогический институт
им. А. И. Герцена

Цитированная литература

1. Косман М. С., Бурсиан Э. В., Докл. АН СССР, 115, 483 (1957).
2. Бурсиан Э. В., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 148, 216 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. А. ТРИФОНОВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

В литературе опубликованы сведения о диэлектрических свойствах [1], кристаллической структуре [2] и способах получения [3—6] несегнетоэлектрического титаната бария; получены фазовые диаграммы $BaTiO_3$ [4, 7].

В настоящей статье излагается не нашедший отражения в литературе процесс превращения гексагональной модификации исследуемого вещества в структуру типа перовскита. Это превращение сопровождается изменением ряда структурно-чувствительных свойств, особенно значительно изменяется диэлектрическая проницаемость. Представляется возможным оценить степень превращения одной кристаллической модификации в другую по величине этого изменения.

На рис. 1 приведены графики $\varepsilon = f(T)$ для одного образца в разных его состояниях. За меру полиморфного превращения целесообразно принять величину, связанную с кривой $\varepsilon = f(T)$, а именно, разность $\Delta\varepsilon = \varepsilon_m - \varepsilon_н$. Поскольку в образцах обычно имеется смесь двух фаз, обладающих разными диэлектрическими проницаемостями при данной температуре, то важно установить зависимость

$$\varepsilon_m = f(\alpha, \varepsilon_{mc}, \varepsilon_н);$$

здесь $\varepsilon_н$ — диэлектрическая проницаемость несегнетоэлектрического образца, ε_m — в точке Кюри образца, частично отожженного, ε_{mc} — в точке Кюри образца, полностью переведенного в сегнетоэлектрическое состояние, α — концентрация сегнетоэлектрической фазы в образце.

Для ε_m примем зависимость

$$\varepsilon_m = \alpha\varepsilon_{mc} + (1 - \alpha)\,\varepsilon_н, \qquad (1)$$

тогда концентрация сегнетоэлектрической фазы в образце окажется пропорциональной разности:

$$\alpha = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{mc} - \varepsilon_н}.$$

Превращение высокотемпературной модификации титаната бария в модификацию со структурой типа перовскита осуществлялось путем отжига кристаллов. После каждого отжига снималась зависимость $\varepsilon = f(T)$. На рис. 2 представлены графики для образца, отжигавшегося по 3 часа последовательно при температурах: 1100°, 1150°, 1200° и 1250°. О появлении сегнетоэлектрической фазы в образце, отожженном при данной температуре, можно судить по росту максимума на графике $\varepsilon = f(T)$.

Опыт показал, что температура, при которой начинается процесс превращения титаната бария, находится в интервале 1050 ÷ 1100°. В самом деле, ни на одном образце из числа отожженных при 1050° еще не появляются признаки начала полиморфного превращения; в литературе же указывается, что прогрев образца титаната бария гексагональной модификации при 1050° обеспечивает фазовый переход [8].

Для образцов с разной степенью развития полиморфного превращения концентрация сегнетоэлектрической фазы является функцией температуры и времени отжига:

$$\alpha = f_1(T,\ t).$$

Однако промежуток времени отжига оставался постоянным (3 час), менялась лишь температура отжига.

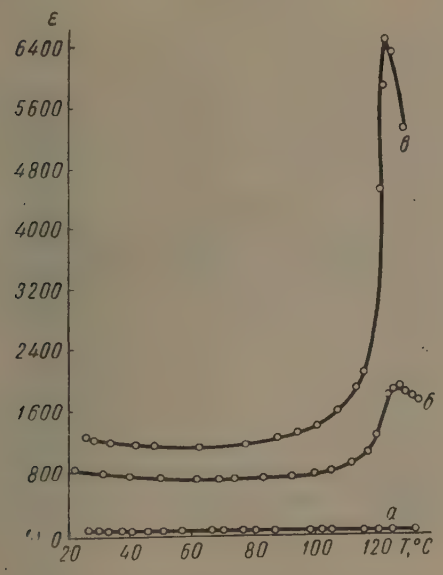


Рис. 1

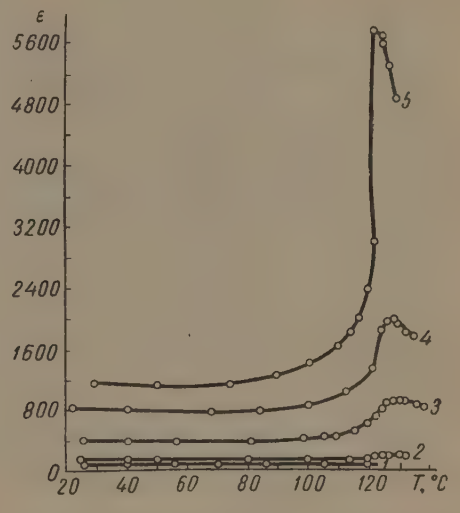


Рис. 2

Рис. 1. Графики зависимости $\varepsilon = f(T)$, соответствующие разной степени отжига образца: *а* — до отжига, *б* — при неполном отжиге, *в* — после полного отжига

Рис. 2. Графики зависимости $\varepsilon = f(T)$, соответствующие определенным процентным составам фаз в образце, отожженного при температурах: *1* — до отжига, *2* — после отжига при 1100°, *3* — после последующего отжига при 1150°, *4* — после очередного отжига того же образца при 1200°, *5* — после отжига при 1250°

Продифференцировав по температуре выражение (1), получим

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\varepsilon_{mc} - \varepsilon_{н}} \frac{d\Delta\varepsilon}{dT}. \qquad (2)$$

По данным измерений можно проследить зависимость $\Delta\varepsilon = f(T)$; зависимость $\alpha = f_1(T)$ отличается от нее лишь коэффициентом пропорциональности; поэтому график $\Delta\varepsilon = f(T)$ отражает характер изменения концентрации сегнетоэлектрической фазы от температуры отжига гексагонального образца. Эти зависимость представлена на рис. 3.

Согласно исследованиям польских авторов [4], температура 1450° является точкой полиморфного превращения; обе модификации $BaTiO_3$ в образце при этой температуре находятся в состоянии динамического равновесия. Выдержка образца при этой температуре, вообще говоря, не меняет разности (процентный состав фаз в образце сохраняется), поэтому на графике при 1450° $\Delta\varepsilon$ взято равным нулю. Пунктирная кривая означает примерный ход температурного изменения $\Delta\varepsilon$, а следовательно, и концентрации сегнетоэлектрической фазы в образце, в температурном интервале 1375÷1450°.

Кривая зависимости величины, пропорциональной концентрации кристаллической модификации титаната бария типа перовскита от температуры переохлаждения метастабильной фазы (гексагональная модификация при $t < 1450°$), представляет типичную кривую зависимости

скорости кристаллизации расплава от его переохлаждения. Сходство кривых зависимости скорости фазовых превращений от температуры переохлаждения в твердом теле и при затвердевании указывает на общность протекающих процессов: образование кристаллических зародышей и последующего их роста.

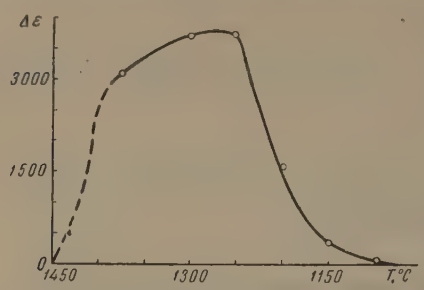


Рис. 3. График зависимости величины, пропорциональной концентрации сегнетоэлектрической фазы в образце, от температуры отжига

Выводы

1. Особенностью исследуемого вещества является то, что в процессе перестройки кристаллической решетки оно переходит из несегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое. Как следствие этого, в широких пределах меняются некоторые структурночувствительные свойства. При анализе фазового превращения $BaTiO_3$ по изменению наиболее структурночувствительного свойства оценивалась степень превращения кристаллических модификаций.

2. Найден характер зависимости концентрации сегнетоэлектрической фазы от температуры термической обработки гексагонального образца. Вид полученной кривой $\Delta\varepsilon = f(T)$ (рис. 3) свидетельствует о зародышевом характере исследуемого фазового превращения $BaTiO_3$.

В заключение автор считает приятным долгом искренне поблагодарить Б. М. Вула за полезные советы и Н. С. Новосильцева за внимательное руководство.

Ростовский-на-Дону
гос. университет

Цитированная литература

1. Вул Б. М., Гольдман И. М., Докл. АН СССР, 60, 41 (1948).
2. Burbank R. D., Evans H. T., Acta crystallogr., 1, 330 (1948).
3. Новосильцев Н. С., Автореферат диссертации. — МГУ, 1956.
4. Trzebiatowski W., Drys M., Benak J., Roczniki chemii, 28, 21 (1954).
5. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Фесенко Е. Г., Докл. АН СССР, 78, 5 (1951).
6. Blattner H., Matthias B., Merz W., Helv. Phys. acta, 20, 225 (1947).
7. Rose D. E., Roy R., J. Amer. Ceram. Soc., 38, 102—113 (1955).
8. Frondel C., Private communication Mineragieal Laboratory Harvard University, Acta crystallogr., 1, 355, 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. С. ЖЕЛУДЕВ, В. В. ГЛАДКИЙ, Л. З. РУСАКОВ и И. С. РЕЗ

О НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВАХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $BaTiO_3$ С ДОБАВКАМИ Pb И МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Для сегнетоэлектрического конденсатора характерна гистерезисная зависимость между электрическим напряжением и зарядом. Предполагая, что эта зависимость определяется идеализированной петлей, изображенной на рис. 1, можно по методу Мэзона [1] найти связь между любой

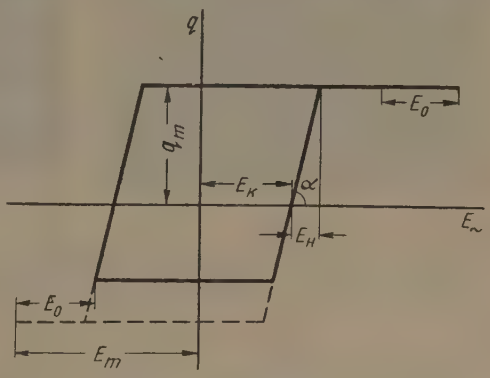


Рис. 1. Идеализированная петля гистерезиса: q_m — максимальный заряд на конденсаторе; E_m — амплитуда синусоидальной напряженности, изменяющейся с круговой частотой ω; $E_к$ — напряженность коэрцитивного поля; E_0 — напряженность постоянного смещающего поля; $E_н$ — напряженность насыщающего поля

гармоникой заряда, напряженностью переменного и постоянного поля и геометрическими характеристиками петли.

Для емкости C_1 и сопротивления R по первой гармонике будем иметь

$$C_1 = \frac{q_m}{4\pi E_н}\left[2(\pi - \alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3) + \sin 2\alpha_1 + \sin 2\alpha_2 - \sin 2\alpha_3\right]; \qquad (1)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{\omega}{\pi E_m^2} S = \frac{2\omega E_н q_m}{\pi \cdot E_m^2 \cdot E_н}\left[E_m + E_н - E_к - E_0\right], \qquad (2)$$

где

$$\alpha_1 = \arccos\left[\frac{-E_к + E_н - E_0}{E_m}\right], \quad \alpha_2 = \arccos\left[-\frac{E_m - 2E_к}{E_m}\right],$$

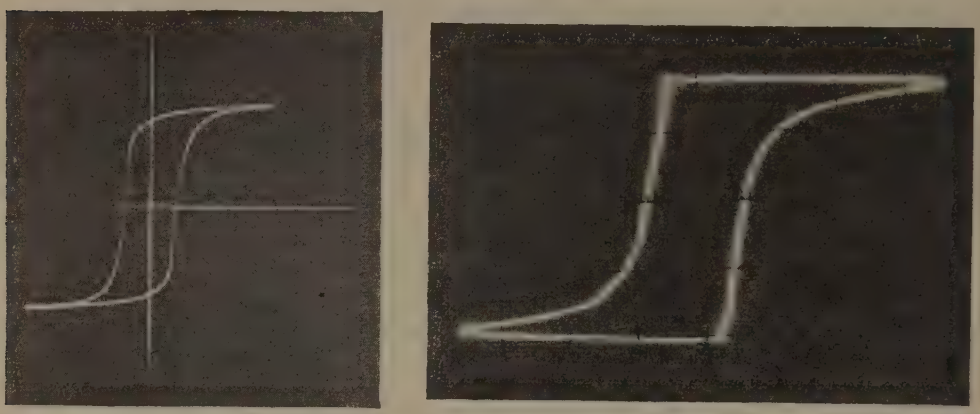
$$\alpha_3 = 2\pi - \arccos\left[\frac{E_к + E_н - E_0}{E_m}\right], \; S \text{ — площадь петли.}$$

Из (1) и (2) следует, что с увеличением прямоугольности петли ($E_н \to 0$) растет как активная проводимость ($1/R$), так и реактивная (ωC_1). С увеличением прямоугольности растут также первые производные $1/R$ и C_1 по переменному и постоянному полю, коэффициент нелинейности $N = \frac{1}{C_1} \cdot \frac{dC_1}{dE_0}$ и тангенс угла потерь tg δ. С другой стороны, очевидно, что tg δ уменьшается с уменьшением напряженности коэрцитивного поля $E_к$. Принимая во внимание эти выводы, можно сказать, что наилучшим нелинейным материалом будет материал, имеющий наибольшую прямоугольность петли при наименьшей напряженности коэрцитивного поля.

Интересно, что для предельного случая петли — прямоугольника, т. е. при $E_н = 0$ $E_m = E_к$, емкость $C_1 = 0$, $R = \frac{\pi E_к}{\omega q_m}$ и $\operatorname{tg}\delta = \infty$.

Таким образом, если бы существовал материал с такой петлей, то он вел бы себя только как активное сопротивление.

В соответствии с вышеизложенным для исследований были выбраны материалы, характеризующиеся наиболее прямоугольными петлями (рис. 2): а) монокристаллы $BaTiO_3$ с различным содержанием $PbTiO_3$: б) монокристаллы триглицинсульфата $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$.



а *б*

Рис. 2. Петли гистерезиса, сфотографированные при комнатной температуре: *а* — $BaTiO_3$ ($E_к = 800$ V см$^{-1}$, $P_S = 26 \cdot 10^{-3}$ кул см$^{-2}$); *б* — триглицинсульфата ($E_к = 300$ V см$^{-1}$, $P_S = 2 \cdot 10^{-3}$ кул см$^{-2}$)

Исследовалось пять партий монокристаллов $BaTiO_3$ с различным содержанием свинца. Максимальной нелинейностью обладали образцы, содержащие около 1% $PbTiO_3$. Напряженность коэрцитивного поля для них составляет 800 V см$^{-1}$, температура Кюри — около 120° С. Ниже приведены результаты измерения кристаллов только этой партии.

Напряженность коэрцитивного поля у триглицинсульфата существенно зависит от амплитуды напряжения на кристалле и изменяется в интервале 220÷600 V см$^{-1}$; температура Кюри 49°.

Проводились измерения эффективной емкости $C_{эфф}$ (соответственно $\varepsilon_{эфф}$) и емкости по первой гармонике C_1 (соответственно ε_1) в зависимости от амплитуды переменного и постоянного полей. $C_{эфф}$ определялась по закону Ома при помощи цепочки кристалл — сопротивление, C_1 — на мосте полной проводимости МПП-300 с использованием селективного индикатора в диагонали моста. Измерения велись при комнатной температуре.

Графики зависимостей диэлектрической проницаемости ε от напряженностей переменного $E_{\sim}$ и постоянного E_0 полей для $BaTiO_3$ и триглицинсульфата приведены на рис. 3 и 4. На этих же рисунках для сравнения приведены данные для сегнетовой соли и материала ВК-1 [2].

Как видно из графиков, наклон кривых $\varepsilon(E_0)$ для кристаллов $BaTiO_3$, триглицинсульфата и сегнетовой соли приблизительно одинаков, но триглицинсульфат и сегнетова соль во всем интервале значений E_0 имеют меньшие по сравнению с $BaTiO_3$ диэлектрические проницаемости. А так как в формулу коэффициента нелинейности диэлектрическая проницаемость входит в знаменатель, то материалы в порядке уменьшения N располагаются в следующей последовательности: 1) триглицин-

сульфат и сегнетова соль — $N_{max} \approx 80$; 2) $BaTiO_3$ — $N_{max} \approx 30$; 3) материал ВК-1 — $N_{max} \approx 2$.

Тангенс угла потерь при постоянном поле $E_0 = 0$ имеет максимум около значения $E_m = E_к$, причем для триглицинсульфата $\operatorname{tg} \delta_{max} \approx 3{,}8$, для $BaTiO_3$ $\operatorname{tg} \delta_{max} \approx 1{,}2$. При постоянном поле $E_0 \neq 0$ $\operatorname{tg} \delta$ уменьшается с увеличением E_0 и для насыщающих полей принимает малые значения.

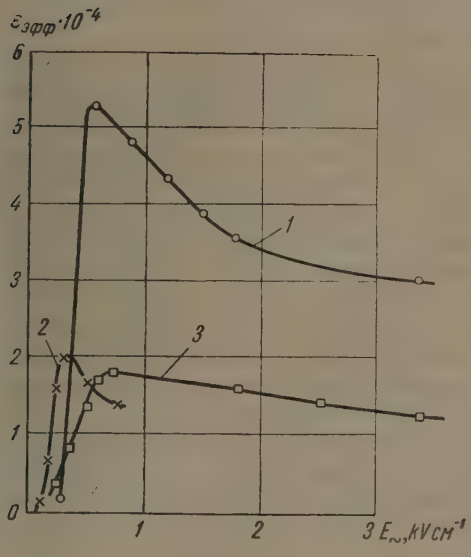


Рис. 3

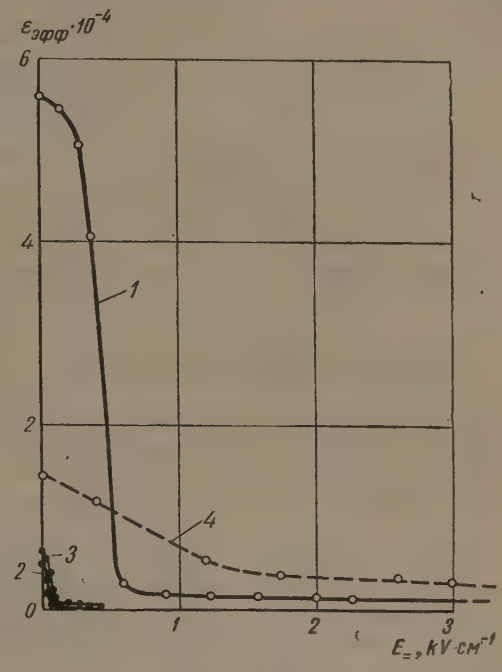


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{эфф}$ от напряженности переменного поля $E_{\sim}$ для: *1* — $BaTiO_3$, *2* — триглицинсульфата и *3* — ВК-1

Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{эфф}$ от напряженности постоянного поля E_0 для: *1* — $BaTiO_3$, *2* — триглицинсульфата, *3* — сегнетовой соли и *4* — ВК-1

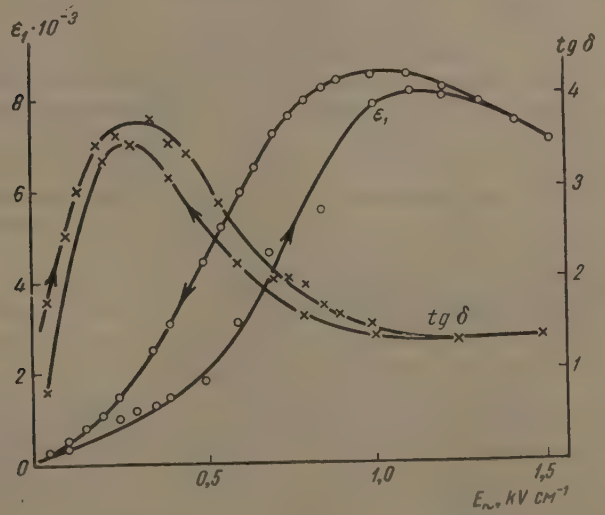


Рис. 5. Зависимость ε_1 и $\operatorname{tg} \delta$ от напряженности переменного поля $E_{\sim}$ при прямом и обратном ходе $E_{\sim}$ для $E_0 = 0$

$\operatorname{tg}\delta_{max} \approx 0{,}05$ для обоих исследуемых материалов. Очевидно также, что с увеличением постоянного поля и уменьшением $\operatorname{tg}\delta$ уменьшается и коэффициент нелинейности N (становясь в пределе равным нулю).

На рис. 5 и 6 представлены кривые $\varepsilon_1(E_\sim)$ и $\varepsilon_1(E_0)$ для триглицинсульфата, снятые при увеличении (прямом ходе) и уменьшении (обратном ходе) $E_\sim$ и E_0. Направление изменения $E_\sim$ и E_0 показано на кривых стрелками. Из этих рисунков хорошо видно, что кривые для прямого и обратного хода напряженностей не совпадают.

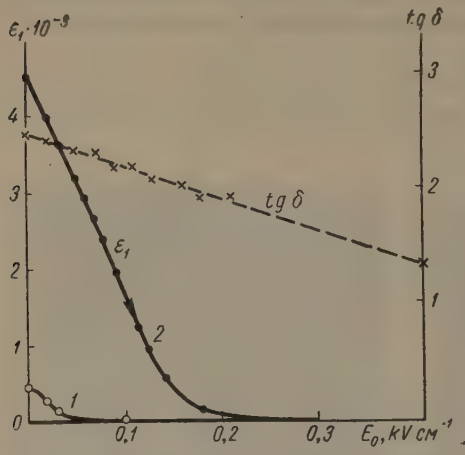


Рис. 6. Зависимость ε_1 и $\operatorname{tg}\delta$ от напряженности постоянного поля E_0 при прямом и обратном ходе E_0 для: *1* — $E_\sim = 100$ V см$^{-1}$, *2* — $E_\sim = 500$ V см$^{-1}$

На рис. 6 представлены кривые для двух значений напряженности $E_\sim = 100$ V см$^{-1}$ и 500 V см$^{-1}$. При $E_\sim = 100$ V см$^{-1}$ постоянное поле $E_0 = 250$ V см$^{-1}$ полностью «насыщает» кристалл. При этом величина ε, измеренная после снятия постоянного поля, не изменяется ни после того, как кристалл выдерживается под действием переменного поля напряженностью 100 V см$^{-1}$, ни после суточного отдыха кристалла при комнатной температуре.

При увеличении напряженности $E_\sim$ расхождение кривых $\varepsilon(E_0)$ для прямого и обратного хода E_0, естественно, уменьшается, но все-таки продолжает оставаться заметным. Для монокристаллов $BaTiO_3$ подобное расхождение кривых ε значительно меньше и наблюдается только до значения $E_\sim = 500$ V см$^{-1}$.

Выводы

1. Исследованные монокристаллы триглицинсульфата и $BaTiO_3$ в сильном электрическом поле ($E_m > E_к$) показали большую нелинейность (для триглицинсульфата $N \approx 80$, для $BaTiO_3$ $N \approx 30$) и большие значения тангенса угла потерь $\operatorname{tg}\delta$ (для триглицинсульфата $\operatorname{tg}\delta_{max} = 3{,}8$, для $BaTiO_3$ $\operatorname{tg}\delta_{min} = 1{,}2$).

2. Для монокристаллов триглицинсульфата наблюдалось существенное расхождение кривых зависимости диэлектрической проницаемости ε от напряженности поля (как переменного, так и постоянного), снятых при увеличении (прямой ход) и при уменьшении (обратный ход) напряженности.

Расхождение кривых ε при прямом и обратном ходе напряженности постоянного поля свидетельствует о хорошей электрической «памяти» триглицинсульфата.

Институт кристаллографии Академии наук СССР
ЦНИЛП Комитета по радиоэлектронике
Совета Министров СССР

Цитированная литература

1. Mason W. P., Wick R. F., Proc. I. R. E., 42, 1606 (1954).
2. Вербицкая Т. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 2 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. Л. ИНДЕНБОМ и М. А. ЧЕРНЫШЕВА

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОМЕНОВ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

Как известно, процесс поляризации в сегнетоэлектриках носит сложный характер и сопровождается не только ростом одних доменов за счет других, но и изменением поляризации каждого отдельного домена. Если, например, имелось первоначально два равнотолщинных домена с противоположной поляризацией, то при наложении электрического поля (или поля механических напряжений) в том домене, который растет за счет другого, одновременно увеличивается по абсолютной величине и поляризация, а у его соседа она уменьшается.

Отмеченное обстоятельство весьма затрудняет сопоставление теории и эксперимента. Как термодинамическая, так и молекулярные теории сегнетоэлектричества оперируют с величинами, описывающими монодоменный кристалл. В то же время обычные электрические и механические измерения (например, измерения спонтанной поляризации или спонтанной деформации) производятся на полидоменных образцах, в которых при измерении одновременно с перестройками внутри доменов происходит и неконтролируемое смещение доменных границ.

Нам представляется, что для строгой проверки теории и для ее развития необходимо иметь экспериментальные характеристики индивидуальных доменов. Уже качественное наблюдение доменов позволяет отметить ряд фактов, противоречащих общеизвестным утверждениям о том, что доменная структура сегнетоэлектриков определяется балансом энергии приповерхностного поля и энергии доменных границ. Так, например, домены в сегнетоэлектриках отнюдь не исчезают при закорачивании образца, хотя это иногда излагается в качестве аксиомы.

На I Совещании по сегнетоэлектричеству, в докладе Чернышевой [1], было отмечено, что легко измеряемый угол поворота оптической индикатрисы доменов может служить таким же параметром несимметричности, как и обычно используемая в теории сегнетоэлектричества поляризация домена, или более удобный в общей теории фазовых переходов второго рода параметр — спонтанная деформация. Количественный расчет [2] показывает, что в сегнетовой соли оптическая индикатриса поворачивается вокруг сегнетоэлектрической оси на угол, в 30 раз превышающий угол двойникования, который практически равен величине спонтанной деформации y_z. При температуре порядка 18° эти углы составляют соответственно полградуса и 1 мин. Отсюда вытекает возможность использования оптического метода для измерения поляризации и деформации индивидуальных доменов. Соответствующий пересчет результатов оптических измерений может быть сделан на основании известной связи между коэффициентами оптической индикатрисы, деформацией и поляризацией [2]. В частности, сопоставление всех известных данных по температурной зависимости параметра моноклинности сегнетовой соли можно проиллюстрировать схемой рис. 1, несколько дополненной по сравнению с аналогичной схемой, приведенной в работе [2].

По-видимому, спонтанная поляризация и деформация кристаллов сегнетовой соли зависят от истории образца и снижаются при последо-

вательных циклах измерений. Иными словами, эффект старения, возможно, объясняется не только затормаживанием доменных границ, но и, так сказать, объемным старением каждого домена. Более подробное исследование этого явления необходимо как в связи с чисто практическими задачами, так и с теоретической точки зрения, поскольку изучение

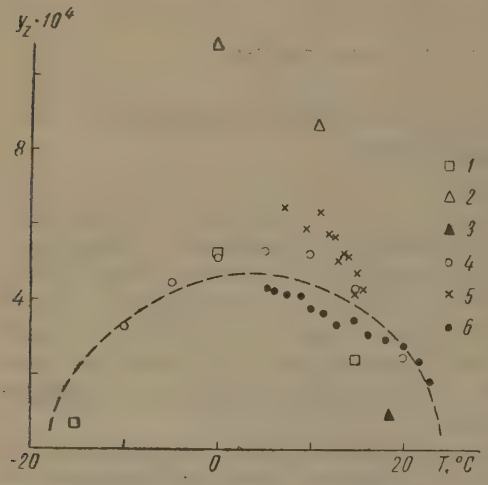


Рис. 1. Температурный ход параметра моноклинности кристаллов сегнетовой соли по данным различных авторов. Все результаты приведены к величине спонтанной деформации: *1* — рентгеновское измерение угла моноклинности [3]; *2* — прямое измерение угла между гранями *Y* и *Z* [4]; *3* — вычислено по остаточной деформации [5]; *4* — вычислено по спонтанной поляризации [4]; *5* — вычислено по результатам первой серии оптических измерений, показанных на рис. 7 работы [2]; *6* — то же для девятой серии измерений. Пунктирная кривая соответствует средним значениям оптических измерений, приведенных на рис. 8 работы [2]

температурного хода параметра моноклинности (как это было показано в работе [6]) позволяет построить термодинамический потенциал сегнетоэлектрика.

Мы предприняли также попытку непосредственного измерения спонтанной деформации доменов сегнетовой соли. Как было показано Витовским [7], кристаллы сегнетовой соли обладают спайностью по плоскости *c*. Казалось бы, что в случае раскалывания кристалла при температурах, отвечающих сегнетоэлектрической области, на поверхности скола должен обнаруживаться двойниковый рельеф с фасками, соответствующими торцам отдельных доменов и наклоненными друг к другу на угол, равный удвоенному углу двойникования. Действительно, на поверхностях раскола кристаллов по грани *c* удалось обнаружить рельеф, сходный с ожидавшимся. При косом освещении четко виден крышеобразный характер рельефа (рис. 2, *а*). Вершины можно отличить от впадин, изменяя фокусировку микроскопа или царапая поверхность кристалла. На рис. 2, *б* видно, что царапающее острие задело «хребты» и прошло над «долинами». Направление «хребтов» во всех случаях согласовывалось с ориентировкой доменов (*c*-домены пересекают плоскость *c* вдоль оси *a*).

Интерферометрическое исследование поверхностей скола позволяет убедиться, что «крыши» имеют, как это и должно быть, плоские скаты: как видно на рис. 3, полосы интерференции остаются прямолинейными на протяжении каждого домена и резко меняют свое направление при переходе через доменную границу. Однако количественная обработка интерферометрических данных привела к неожиданному результату. Двугранные углы между смежными фасками оказались порядка 40 мин вместо ожидавшихся 2 мин. Отсюда следует, что либо спонтанная деформация (и поляризация) сегнетовой соли на порядок больше предполагаемого значения, либо плоскость спайности в доменах не совпадает с бывшей плоскостью *c* ромбического кристалла. В последнем случае, однако, не ясно, почему плоскостью спайности является плоскость с большими индексами.

Воздерживаясь от дальнейшей дискуссии по поводу отмеченного явления впредь до получения более подробных экспериментальных данных, отметим другие интересные эффекты, обнаруживающиеся при исследовании поверхностей скола. Как известно [8], при пересечении трещиной

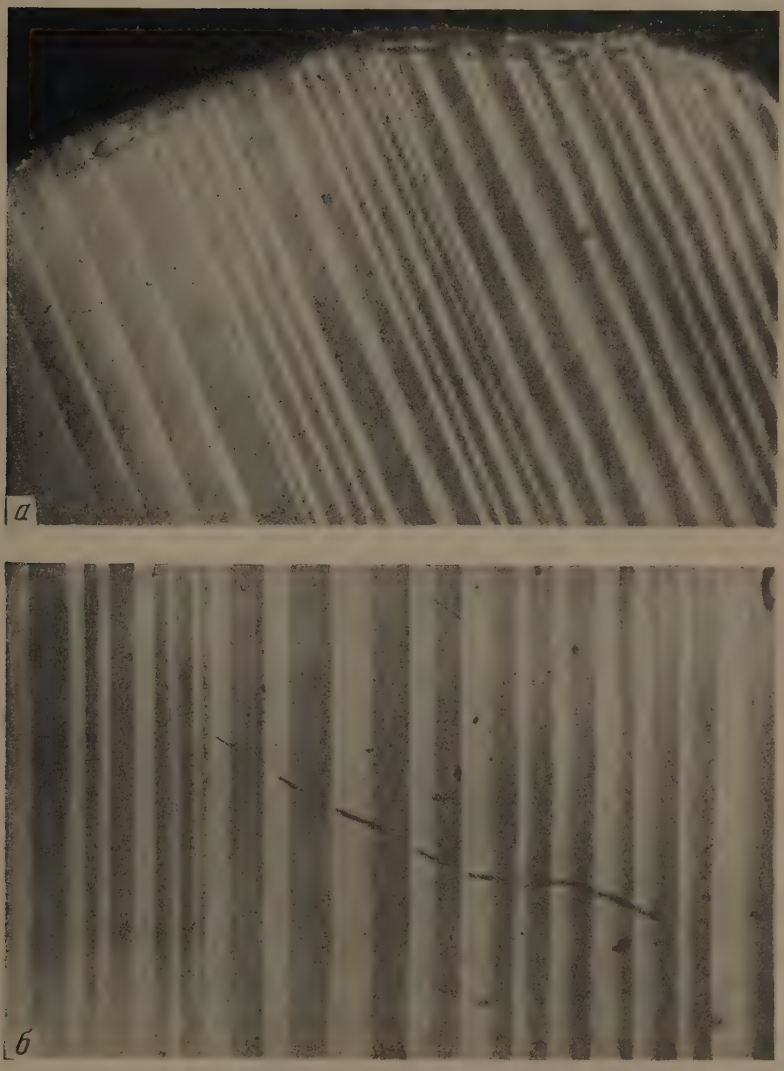


Рис. 2. Поверхность скола кристалла сегнетовой соли при косом освещении: *а* — двойниковый рельеф у края образца; видно расщепление некоторых доменов; *б* — определение знака рельефа: микроскоп сфокусирован на «долины», «хребты» видны менее четко, хорошо видна тонкая структура на скатах «крыш»

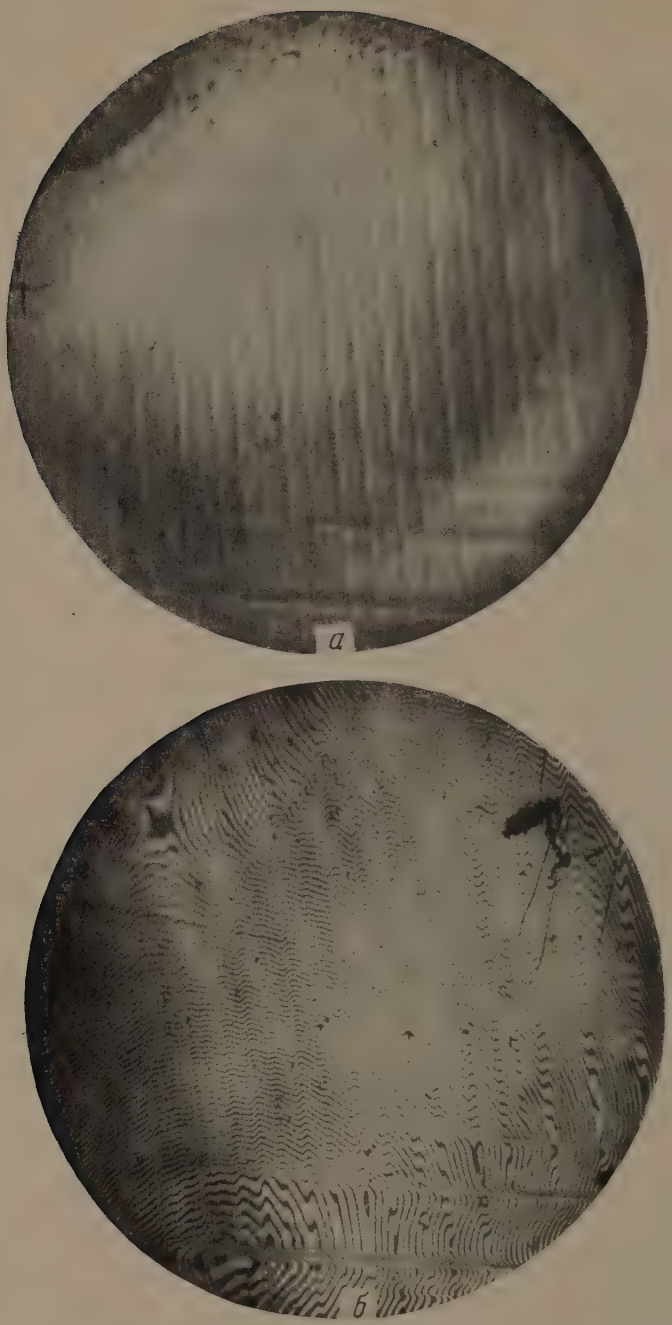


Рис. 3. Интерферограмма поверхности скола кристалла сегнетовой соли: *а* — контрольный снимок в отраженном свете; видны границы доменов (вертикальные линии) и ступени скола (справа внизу); *б* — интерференционная картина этого же участка поверхности (ртутная лампа $\lambda = 546$ мμ, расстояние между полосами отвечает $\lambda/2$). На границах доменов наблюдается излом интерференционных полос, а на ступенях скола — смещение полос

Рис. 5. Древовидные картины ступеней скола, возникших на границе разориентированных блоков: *а* — начало каждой ступени отмечает точку выхода на поверхность кристалла винтовой дислокации; *б* — связь доменной структуры с дислокациями

винтовой дислокации крылья трещины оказываются на разных «этажах» и на поверхности скола возникает ступенька, равная по высоте вектору Бюргерса дислокации. Если трещина пересекает границу блоков, состоящую из ядра (или сетки) дислокаций, возникает серия ступенек скола (рис. 4), объединяющихся далее в макроскопические ступени. В результате должны образоваться характерные древовидные картины ступеней скола.

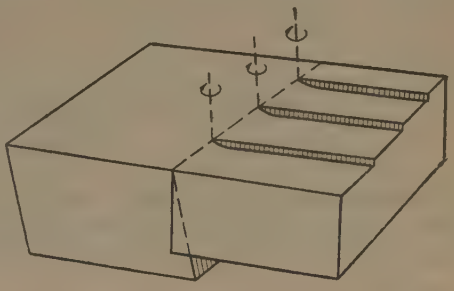


Рис. 4. Схема образования ступеней скола на винтовых дислокациях. Серия винтовых дислокаций отвечает границе блоков, повернутых друг относительно друга вокруг оси, перпендикулярной границе (граница кручения)

На рис. 5 приведены примеры типичных древовидных картин, наблюдавшихся в наших опытах. Изменяя угол освещения, можно было убедиться, что такого рода фигуры действительно отвечают границам блоков. Это отчетливо видно на рис. 5,*б*, на котором разориентировка блоков хорошо заметна по разнице в освещенности. На этой же фотографии можно отметить любопытную корреляцию между доменным рисунком и местами возникновения ступенек скола, отвечающими винтовым дислокациям. Можно полагать, что тонкая структура доменов (ср. с рис. 2, *б*) связана с индивидуальными дислокациями*. С теоретической точки зрения связь доменной структуры с дислокациями обсуждалась уже ранее независимо нами [9] и Накамура [10]. В частности, винтовые дислокации, параллельные оси *c*, дают поле напряжений с отличной от нуля компонентой τ_{yz}, определяющей характер искажений двойникового рисунка. Благодаря этому эффекту дислокации могут взаимодействовать с границами доменов, влиять на коэрцитивную силу сегнетоэлектрика, определять ход восстановления доменной структуры после снятия внешнего поля и т. д.

Поскольку при исследовании тонкой структуры поверхностей скола удается установить связь доменного рисунка с расположением дислокаций, такого рода исследование может оказаться чрезвычайно полезным при изучении любых структурно-чувствительных свойств сегнетоэлектриков. В первую очередь необходимо попытаться выявить связь дислокаций с величиной коэрцитивной силы и явлением «памяти».

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Чернышева М. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 289 (1957).
2. Инденбом В. Л., Чернышева М. А., Кристаллография, **2**, 526 (1957).
3. Ubbelohde A. R., Woodward I., Proc. Roy. Soc., **185**, 448 (1946).
4. Mueller H., Phys. Rev., **57**, 829. Ibid., **58**, 565 (1940).
5. Кэди У., Пьезоэлектричество и его практические применения, стр. 575.— ИЛ, М., 1948.
6. Инденбом В. Л., Чернышева М. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **32**, 697 (1957).
7. Витовский Б. В., Кристаллы сегнетовой соли. Диссертация.— Ин-т кристаллогр. АН СССР, М., 1948.
8. Hirsch P. B., Progress im Metal Physics, **6**, 236 (1956).
9. Инденбом В. Л., Чернышева М. А., Докл. АН СССР, **111**, 596 (1956).
10. Nakamura T., J. Phys. Soc. Japan, **11**, 467 (1956).

* Связь ступеней скола с границами доменов см. также на рис. 3.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. С. РЕЗ

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПОИСКА НОВЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ

Целью данной работы, наряду с обнаружением новых пьезоэлектриков и исследованием их электрофизических и физико-химических свойств, было установление эффективного критерия для поисков новых пьезоэлектриков.

Известно несколько попыток сформулировать подобный критерий. Одним из первых по времени является указание Вустера [1] на присутствие в пьезоэлектрических веществах ацентрических структурных элементов. Это общее положение было рассмотрено на обширном материале неорганических соединений Зерфоссом и Джонстоном [2]. Исходя из данных обследования более 400 веществ, они установили, что пьезоэлектрические структуры, как правило, содержат асимметрические радикалы, причем окружение ионов металлов указанными радикалами усиливает общую асимметрию структуры.

В 1952 г. в диссертации Копцика [3] на обширном статистическом материале была показана справедливость уточненного геометрического критерия, гласящего: «с большой долей вероятности можно ожидать, что диэлектрический кристалл будет обладать пьезоэффектом, если он по своей симметрии принадлежит к одной из благоприятных пространственных групп».

Последующая проверка В. А. Копциком с сотрудниками подтвердила действенность предложенного критерия и на материале новых обнаружений пьезоэффекта. К сожалению, возможность использования этого кристаллофизически обоснованного критерия для прогноза при поисках новых пьезоэлектриков осложняется необходимостью предварительного определения пространственной группы, трудоемкого и не всегда точного в части установления ацентричности.

Автором настоящей работы был сформулирован генетический принцип поиска: новые пьезоэлектрики целесообразно искать среди семейств веществ, в которых хотя бы один из представителей обладает явно выраженным пьезоэффектом. При этом главное внимание должно быть уделено изучению влияния различных модификаций типовой структуры, в первую очередь направленных к повышению ее асимметричности, увеличению дипольного момента молекулы, исключению антипараллельной упаковки структурных диполей, уменьшению плотности упаковки и увеличению напряженности в структуре за счет деформации валентных углов и длин связей. При этом наличие рентгеноструктурных данных уже не является исходным моментом для поиска, что существенно расширяет количество веществ, обоснованно подвергаемых обследованию.

Сформулированные представления в существенной мере исходят из понятия о гомологическом изоморфизме, введенного Китайгородским [4] для рядов органических соединений, члены которых, обладая геометрически сходными молекулами, как правило, образуют исключительно сходные упаковки. Как показано в экспериментальной части [5], эти представления в ряде случаев оправдываются также для комплексных и элементоорганических соединений. Косвенное подтверждение высказанных взглядов было получено при анализе сводки обнаружений Мэзона —

Холдена [6] и рассмотрении распределения ацентрических соединений по типам и избранным пространственным группам по Доннэю — Новацкому и Копцику [7, 8].

Был проведен отбор препаратов для обследования на пьезоактивность, причем для полноты картины в отдельных случаях для контроля брались заведомо центросимметричные структуры, что соответственно снизило «выход» пьезоэлектриков из общего числа проверявшихся веществ. Всего испытаниям на наличие пьезоактивности в ЦНИЛП в 1955—1957 гг. было подвергнуто 676 веществ, в подавляющем большинстве порошков. Испытания проводились на ранее описанном пьезотестере ПТ-2.

Перечень 363 соединений, показавших наличие пьезоактивности, и некоторые методические указания приведены в статье [5]. Результаты исследования обобщены в сводных табл. 1 и 2 распределения по типам соединений пьезоэлектрически активных неорганических, комплексных и органических веществ.

Таблица 1

Распределение неорганических и комплексных соединений, у которых выявлена пьезоактивность, по типам соединений

№ п/п	Тип соединений	Всего проверено соединений	Обнаружена активность			
			явная	незначительная	всего	%
1	AX	11	4	3	7	64
2	AX_2	8	—	3	3	37
	$AX_2 \cdot AX$	3	—	—	—	—
3	AX_3, A_2X_5, A_2X_3	9	2	2	4	44
4	С комплексным анионом AX_3:					
	а) формы плоского треугольника	13	—	3	3	23
	б) формы пирамиды	18	4	7	11	61
5	С комплексным анионом AX_4	28	2	8	10	36
6	Комплексные роданиды типов:					
	а) A $[Hg(CNS)_4]$	5	2	3	5	100
	б) A $[Co(CNS)_4]$	4	1	2	3	75
	в) A $[Zn(CNS)_4]$	3	1	—	1	33
	г) A $[CNS]_2 \cdot n$ Py	6	2	3	5	84
	д) A $[CNS]_y \cdot B_x$	6	—	2	2	33
7	Прочие комплексные, в том числе:					
	а) диметилглиоксиматы	8	6	—	6	75
	б) комплексы Pt и Pd	16	7	2	9	56
	в) прочие комплексы	9	2	2	4	44
8	Гетерополикислоты и их соли	13	6	4	10	78
	Всего	160	39	44	83	52

Неорганические и комплексные соединения

Для удобства рассмотрение неорганических соединений проведено по восьми типам с несколькими подтипами.

Обращает на себя внимание высокий общий «выход» пьезоэлектриков — 52% от числа испытанных образцов по сравнению с 17% ацентрических и 6,2% наиболее благоприятных для возникновения пьезоэффекта структур от общего числа неорганических соединений по Доннэю—Новацкому и Копцику.

В качестве общего вывода из критического рассмотрения данных по испытанию неорганических соединений следует, что:

1) обладающие пьезоэффектом типы соединений, по-видимому, содержат легко деформируемые атомные постройки — пирамиды, тетраэдры, деформированные октаэдры, а также их комбинации. Трудно деформируемые атомные постройки, такие, как плоский треугольник, линейная цепочка, создают гораздо меньше возможностей для возникновения пьезоэффекта либо характеризуются его отсутствием;

Таблица 2

Распределение органических веществ, у которых выявлена пьезоактивность по типам соединений

№ п/п	Тип соединений	Всего проверено	Обнаружена активность			
			явная	незначительная	всего	%
1	Амины	90	19	27	46	51
2	Соли аминов	48	4	18	22	46
3	Аминокислоты	32	1	13	20	63
4	Соединения гуанидина	14	4	7	11	79
5	Алкалоиды	8	6	2	8	100
6	Азосоединения	9	1	4	5	55
7	Карбонилсодержащие:					
	а) содержащие СО-группу, исключая кислоты и их соли	15	6	3	9	60
	б) типа эфиров	6	—	2	2	33
	в) оксалаты	5	1	2	3	60
	г) фталаты	6	1	2	3	50
	д) прочие кислоты и их соли	36	2	8	10	29
8	Многоядерные					
	а) производные нафталина	12	2	3	5	42
	б) производные антрахинона	15	1	8	9	60
	в) различные многоядерные	6	1	1	2	33
9	Нитросоединения	50	11	16	27	54
10	Нитрозосоединения	7	1	5	6	86
11	Оксисоединения	22	5	8	13	59
12	Оксикислоты и их соли					
	а) цитраты	6	—	2	2	33
	б) тартраты	8	1	4	5	63
	в) лактаты	2	2	—	2	100
	г) прочие оксикислоты	7	—	2	2	28
13	Производные салициловой кислоты	14	5	6	11	79
14	Сахара и их производные	14	2	6	8	67
15	Трифенилметановые соединения	21	3	12	15	71
16	Прочие соединения, в том числе:					
	а) оксимы	8	4	3	7	87
	б) прочие	55	5	22	27	49
	Всего	516	94	186	280	54

2) пьезоэффектом, по-видимому, обладают соединения с преимущественно ковалентным характером связей;

3) при изоморфном замещении пьезоэффект, обусловленный скелетом структуры, сохраняется, изменяясь в зависимости от свойств атома или радикала — заместителя.

Органические соединения

При анализе табл. 2 обращает на себя внимание, что при более широком выборе потенциально-пьезоактивных типов соединений, чем у Мэзона — Холдена [6], кроме аминов и их производных, окси и нитросоединений, выявился ряд новых типов органических веществ, дающих весьма высокий «выход» пьезоэлектриков.

Уместно сформулировать следующую общую характеристику направления отбора органических пьезоэлектриков: их надлежит искать среди биологически активных веществ, целенаправленным подбором заместителей, с одной стороны, лабилизуя их легко деформируемые структуры, а с другой, — регулируя физические свойства в сторону максимального удовлетворения эксплуатационных требований.

Представляется целесообразным повторить высказанное автором на II Всесоюзном совещании по пьезоэлектричеству в 1955 г.

[9] мнение о важности организации работ по программному синтезу пьезоэлектрических пластмасс-электретов на основе изотактических (стереорегулярных) полимеров с полярными боковыми цепями.

Подводя итоги, целесообразно сопоставить укрупненные результаты поиска новых пьезоэлектриков в ЦНИЛП с результатами группы Копцика в МГУ [9], испытывавшей препараты подряд, без отбора.

Таблица 3

Сравнение результатов испытаний на пьезоактивность веществ в ЦНИЛП и МГУ

Тип соединений	Всего проверено	Обнаружена активность					
		явная	%	незначительная	%	всего	%
А. Испытания ЦНИЛП							
Неорганические и комплексные соединения	160	39	24	44	28	83	52
Органические соединения, в том числе соединения гуанидина (комплексные)	516	94	18	186	36	280	54
Всего по ЦНИЛП	676	133	20	230	33,5	363	53,5
Б. Испытания МГУ							
Неорганические, органические и комплексные соединения	1200	37	3,1	257	21,4	294	24,5

Выявленное соотношение «выхода» пьезоэлектриков можно считать подтверждением правильности сформулированного выше генетического принципа отбора объектов исследования при поисковых работах.

В заключение автор считает приятным долгом выразить искреннюю благодарность сотрудникам по работе А. С. Сонину, Е. Е. Цепелевич-Волынец, А. А. Филимонову, Л. В. Самсоновой — за активную помощь в работе и обсуждение результатов, а Л. З. Русакову и И. С. Желудеву — за ряд ценных советов.

ЦНИЛП Комитета по радиоэлектронике
Совета Министров СССР

Цитированная литература

1. Wooster W. A, Crystallophysics, p. 27.— Cambridge, 1938.
2. Zerfoss S., Johnston L., Amer. mineralogist, 34, 61 (1949).
3. Копцик В. А., Исследование электрических и упругих свойств кристаллов резорцина. Диссерт.— МГУ, 1952; Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 219 (1956).
4. Китайгородский А. И., Органическая кристаллохимия, стр. 241.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1955.
5. Рез И. С., Сонин А. С., Цепелевич Е. Е., Филимонов А. А. Тр. ЦНИЛП, *3* (1959).
6. Мэзон У., Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике, стр. 57.— ИЛ, М.— Л., 1952.
7. Donnay J. D. H., Nowacki W., Crystal Data, 60.— Geolog. Soc. America Memoir, 1954.
8. Рез И. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 466 (1957).
9. Копцик В. А., Воронков А. А., Минаева К. А., Исследование новых пьезоэлектрических кристаллов на малых образцах, Вестн. Моск. ун-та. Сер. естеств., *6* (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Ю. Н. ВЕНЕВЦЕВ, Г. С. ЖДАНОВ и С. П. СОЛОВЬЕВ

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ КЮРИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА

Введение

Вопрос о температуре Кюри $T_К$ сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита рассматривался в работах [1—7] и был также предметом нашего внимания на протяжении ряда лет [8—11].

Анализ опубликованных различными авторами работ [1—7] показывает, что по вопросу о температуре Кюри нет единого мнения несмотря на то, что имеется богатый опытный материал по сегнетоэлектрикам со структурой типа перовскита, в особенности по их твердым растворам замещения. По мнению Сиране, Йона и Пепинского [12], наличие богатого опытного материала только усложнило вопрос о температуре Кюри. Это положение объясняется тем, что даже в случае наиболее подходящих для решения поставленной задачи объектов исследования — в случае твердых растворов — замещающиеся катионы различаются, как правило, рядом своих характеристик (поляризуемостями, зарядами, радиусами), вследствие чего раздельное влияние этих характеристик катионов на $T_К$ очень трудно проследить.

Полученные в работах [1—7] выводы сделаны при предположении, что сегнетоактивными катионами в рассматриваемых сегнето- и антисегнетоэлектриках являются катионы типа В. Фактически же в одних сегнетоэлектриках сегнетоактивными катионами являются катионы В, а в других — катионы А [8, 9, 13]. Поэтому результаты работ [1—7] нуждаются в проверке, на что уже указывалось в [10].

Предложенная нами классификация сегнето- и антисегнетоэлектриков со структурой типа перовскита в зависимости от типа сегнетоактивного катиона [8, 9, 13] способствует решению обсуждаемого вопроса. В связи с этим нами было предпринято новое рассмотрение вопроса о температуре Кюри.

Новое рассмотрение вопроса

Сегнетоэлектрики со структурой типа перовскита — это соединения, в которых преобладает ионный характер связей [3, 8, 12, 13]. Поэтому прежде всего, оперируя только такими характеристиками ионов, как поляризуемости (α), заряды (e) и радиусы ионов (R), целесообразно попытаться понять опытные факты, в частности, объяснить, почему одно соединение имеет более высокую температуру Кюри, чем другое.

В табл. 1 приведен ряд соединений ABO_3 со структурой типа перовскита, наличие сегнето-(либо антисегнето-) электрических свойств у которых не вызывает в настоящее время никаких сомнений. Для каждого такого соединения приводится его температура Кюри. Соединения в таблице сгруппированы в зависимости от типа сегнетоактивного катиона (А или В) и, кроме того, расположены в порядке снижения значений геометрического критерия t.

Напомним здесь, что под сегнетоактивным катионом в ячейке сегнетоэлектрика мы понимаем такой катион, которому «свободно» в ячейке кубической модификации [8—10, 13]. В зависимости от того, каким катио-

нам (А или В) свободно, ячейки рассматриваемых соединений обнаруживают известные для них искажения (тетрагональные, моноклинные, ромбоэдрические) в различных последовательностях при изменении температуры [13]. На основании этого можно сделать вывод, что полярные

Таблица 1

Сегнето- и антисегнетоэлектрики со структурой типа перовскита

Характер соединения	Сегнетоактивный катион	ABO_3	t (по [8, 9, 13])	$T_К$, °К
Сегнетоэлектрики	B	$BaTiO_3$	1,03	393
		$KNbO_3$	1,00	692
	A	$KTaO_3$	1,00	13
		$PbTiO_3$	0,98	763
Антисегнетоэлектрики	A	$PbHfO_3$	0,92	488
		$PbZrO_3$	0,90	508
		$NaNbO_3$	0,86	633

перестройки ячеек, в том числе и переход в точке Кюри, сегнето-и антисегнетоэлектрических соединений определяются главным образом энергетическим состоянием тех катионов, которым свободно в ячейке, т. е. энергетическим состоянием сегнетоактивных катионов [8, 10].

Координационные числа для катионов (А и В) в решетке типа перовскита различны. Поэтому только по этой причине энергетические состояния катионов (А и В) могут различаться. Это обстоятельство надо иметь в виду при попытке объяснить различие температуры Кюри двух сегнетоэлектриков с сегнетоактивными катионами различных типов (А и В).

Теоретическая оценка влияния некоторых параметров катионов на температуру Кюри

Согласно [14], температура Кюри сегнетоэлектрика может быть приближенно определена путем оценки энергии взаимодействия диполей с внутренними полями, действующими на эти диполи. С нашей точки зрения такая приближенная теоретическая оценка температуры Кюри будет более эффективной, если рассматривать энергию взаимодействия не всех диполей, а только тех, которые связаны с сегнетоактивными катионами (А и В) при температуре, близкой к температуре Кюри. Другими словами, наша задача может быть сведена к анализу того, как от различных факторов зависят произведения $p_A E_A$ и $p_B E_B$, в которых p_A и p_B — электронные дипольные моменты, связанные с сегнетоактивными катионами соответственно типа А и типа В; E_A и E_B — внутренние поля, действующие на эти катионы.

По характеру изменения величины $p_B E_B$ можно судить о характере изменения температуры Кюри в случае сегнетоэлектриков с сегнетоактивными катионами В, а по изменению $p_A E_A$ — в случае А. Рост этих произведений $p_A E_A$ и $p_B E_B$ указывает на возрастание температуры Кюри, а уменьшение — на ее снижение.

В нашей работе [15] был изучен характер изменений внутренних полей и электронных дипольных моментов в зависимости от поляризуемостей, зарядов и радиусов катионов для случая тетрагональной модификации рассматриваемых сегнетоэлектриков. В то же время известно, что в ряде сегнетоэлектриков непосредственно ниже точки Кюри появляется не тетрагональная модификация, а ромбоэдрическая, а в случае антисегнетоэлектриков — псевдомоноклинная.

Несмотря на это, результаты работы [15] могут быть использованы для изучения характера изменения произведений $p_A E_A$ и $p_B E_B$ и в тех

случаях, когда ниже $T_К$ существует либо псевдомоноклинная, либо ромбоэдрическая модификация. Дело в том, что расчет полей в псевдомоноклинной модификации $BaTiO_3$ [16] показал, что в этой модификации, как и в тетрагональной, наиболее высокое поле действует на ион титана, наименьшее — на ион бария и т. д. Другими словами, качественные соотношения между полями, действующими на ионы A и B в различных модификациях одного и того же соединения, сохраняются. Кроме того, в [15] было установлено, что характер этих соотношений остается одним и тем же и для разных сегнетоэлектриков, принадлежащих к одной модификации. Правда, сегнето- и антисегнетоэлектрическая псевдомоноклинные модификации заметно отличаются по своей природе [8, 9, 13], но и в этом случае, по-видимому, есть основания полагать, что качественные соотношения между полями, действующими на ионы A и B этих модификаций, будут одинаковыми.

Вышеупомянутый анализ произведения $p_A E_A$ и $p_B E_B$ был выполнен, он показал следующее. Температура Кюри рассматриваемых соединений как с $t > 1$, так и с $t < 1$ должна быть тем выше, чем меньше (при прочих равных условиях) период решетки, чем выше поляризуемость и больше заряд сегнетоактивного катиона. Кроме того, было заключено, что температура Кюри сегнетоэлектриков в обоих случаях слабо зависит от поляризуемости несегнетоактивных катионов. Эти выводы уже сообщались нами в 1957 г.[9].

Необходимо отметить, что приведенные выше выводы о характере влияния различных параметров катионов на температуру Кюри сделаны при одном существенном предположении, что разница Δ между размером занимаемой сегнетоактивным катионом пустоты и радиусом этого катиона сохраняется во всех случаях одинаковой. В действительности же это предположение не оправдывается. Однако есть основания считать, что различие геометрических условий для смещения сегнетоактивных катионов играет второстепенную роль в различии температур Кюри сегнетоэлектриков, для которых фактор t близок к единице ($t = 1{,}00 \pm 0{,}03$). Действительно, результаты работы [15] позволяют сделать вывод о том, что при варьировании (в разумных пределах) величин смещений катионов типа A или B в соединениях с $t = 1{,}00 \pm 0{,}03$ внутренние поля изменяются слабее, чем тогда, когда варьируются в тех же пределах заряды и поляризуемости катионов, а также период решетки. В связи с тем, что температура Кюри, как было показано выше, существенно зависит от внутренних полей, естественно при объяснении различия температур Кюри сегнетоэлектриков с $t = 1{,}00 \pm 0{,}03$ отвести влиянию различия Δ второстепенную роль. Однако необходимо подчеркнуть, что этот вывод справедлив тогда, когда наряду с Δ заметно меняются другие факторы. Справедливость вывода, по-видимому, должна нарушаться тогда, когда t сильно приблизится к единице. Можно полагать, что одним из необходимых условий для спонтанного смещения сегнетоактивных катионов в точке Кюри является требование того, чтобы Δ превышало некоторую критическую для данного соединения и данных условий величину $\Delta_{кр}$. Если же при определенных условиях Δ какого-либо сегнетоэлектрика становится ниже $\Delta_{кр}$, соответствующего этим условиям, то сегнетоэлектрические свойства не должны возникать.

Если учесть вышеизложенное, то можно понять поведение точки Кюри титаната бария при наложении гидростатического давления. Согласно [17], $T_К$ этого соединения снижается при увеличении давления (до определенной величины). При наложении гидростатического давления в $BaTiO_3$ уменьшаются период решетки и Δ в кубической модификации. Согласно теоретической оценке, первый фактор действует в сторону повышения температуры Кюри. Иначе действует второй фактор. Если в отсутствие давления при 120° Δ было больше $\Delta_{кр}$, то при наличии давления такое положение, очевидно, будет иметь место при более низких

температурах. Судя по тому, что температура Кюри $BaTiO_3$ под давлением снижается, влияние этого последнего фактора на нее, очевидно, оказалось более сильным, чем влияние первого фактора.

В разобранном примере с $BaTiO_3$ уменьшение периода решетки сопровождалось одновременным уменьшением размеров пустот, занимаемых сегнетоактивными катионами, а следовательно, и уменьшением Δ. Всегда ли так должно быть? Оказывается, не всегда. В случае твердого раствора (Pb, Sr)TiO_3 (значения фактора t для $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$ — соответственно 0,98 и 0,96) при замещении свинца на стронций происходит также уменьшение периода решетки, но относительные средние размеры пустот, занимаемых катионами типа A=(Pb,Sr), растут (растет среднее значение Δ).

В тех случаях, когда t отличается от единицы более, чем на $\pm$ 0,03, влияние Δ на температуру Кюри надо учитывать наряду с влиянием e, α и a. При этом результаты работы [15] позволяют заключить, что рост Δ должен давать повышение температуры Кюри.

Результаты рассмотрения некоторых опытных данных

А. Влияние поляризуемости катионов типа А на температуру Кюри соединений с $t < 1$

Проследить влияние поляризуемости катионов типа А на температуру Кюри соединений с $t < 1$ удобно на титанатах свинца и стронция. Для этих титанатов, а также для $PbZrO_3$ (о котором речь будет ниже) в табл. 2 приведены значения t, периодов решетки в кубической модификации, температур Кюри, а также поляризуемостей и радиусов катионов А и В.

Таблица 2

К рассмотрению факторов, влияющих на температуру Кюри

ABO_3	$\alpha_A \cdot 10^{24}$, см^3	$\alpha_B \cdot 10^{24}$, см^3	R_A, Å	R_B, Å	a, Å	t	T_K, °K
$SrTiO_3$	1,42	0,19	1,20	0,64	$3,90_{18°C}$	0,96	?
$PbTiO_3$	4,34	0,19	1,26	0,64	$3,96_{500°C}$	0,98	763
$PbZrO_3$	4,34	0,80	1,26	0,82	$4,15_{230°C}$	0,90	508

Примечание. Значения электронных поляризуемостей для Ti^{4+} и O^{-2} взяты из [18], а для Pb^{2+} и Sr^{2+} из [19]; значения ионных радиусов взяты из [20]; значения периодов решеток $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$ при указанных температурах взяты из работ [7,21—24].

В эту таблицу наряду с сегнетоэлектриком $PbTiO_3$ и антисегнетоэлектриком $PbZrO_3$ мы поместили $SrTiO_3$, несмотря на то, что последний может быть при определенных условиях только индуцированным сегнетоэлектриком [25]. Это сделано нами потому, что все эти соединения объединяет одно общее свойство — наличие высокой диэлектрической постоянной. Согласно [26] диэлектрическая постоянная $SrTiO_3$ при 113° К равна 815.

Рассмотрим сначала соединения $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$. Температура Кюри $PbTiO_3$ равна 763° К. $SrTiO_3$ может быть индуцированным сегнетоэлектриком только ниже 90° К. Таким образом, если и можно говорить о сегнетоэлектрических свойствах $SrTiO_3$, то появляются они при более низких температурах, чем у $PbTiO_3$. Из этого опытного факта попробуем сделать некоторые выводы. В $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$ входят одинаковые ионы типа В (Ti) и различные ионы типа А (Pb, Sr), имеющие различные радиусы, электронные поляризуемости и электронное строение. Правда, различие электронного строения ионов Pb и Sr — это различие таких характеристик ионов, влияние которых на свойства сегнетоэлектриков с развиваемой здесь точки зрения играет второстепенное значение. Поэтому мы полагаем, что различие температур Кюри $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$ может быть связано только с различием радиусов и поляризуемостей ионов Pb

и Sr. Согласно данным табл. 2, поляризуемость иона Pb в три раза выше поляризуемости иона Sr. Радиус иона стронция немного меньше радиуса иона свинца. Однако вместо непосредственного сравнения радиусов ионов Pb и Sr более правильным будет сравнить периоды решеток (a) $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$ в кубической модификации. Именно периоды решеток в кубической модификации, а не радиусы отдельных ионов, служат мерой межатомных расстояний, которые, как мы полагаем, наряду с зарядами и поляризуемостями ионов определяют межионное взаимодействие в решетках этих соединений. Почему же у $PbTiO_3$ спонтанная поляризация появляется уже при 763° К, а у $SrTiO_3$ только при низких температурах? Рассмотрим решетки обоих соединений, например, при 773° К, т. е. при температуре, лежащей несколько выше точки Кюри $PbTiO_3$. При этой температуре период решетки $PbTiO_3$ равен $a = 3{,}96$ Å [22, 23]. Период решетки $SrTiO_3$ при комнатной температуре равен $a = 3{,}90$ Å [21], а при 773° К возрастет до 3,92 Å, ибо по нашим измерениям коэффициент линейного расширения $SrTiO_3$ равен $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ град$^{-1}$.

Таким образом, при 773° К решетки $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$ отличаются тем, что период решетки $PbTiO_3$ на 0,04 Å больше периода решетки $SrTiO_3$, и, кроме того, тем, что поляризуемости ионов типа А (Pb и Sr) в них различаются в три раза.

Различие периодов решеток $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$ является небольшим, не только по сравнению с межатомными расстояниями в этих соединениях (~ 2 Å), но и по сравнению с теми различиями в периодах решеток, которые могут быть у подобных соединений. Например, различие в периодах решеток $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$ (см. табл. 2) при 773° К достигает 0,20 Å (коэффициент линейного расширения решетки $PbZrO_3$ в кубической модификации равен $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ град$^{-1}$ [7, 24]). Поэтому вряд ли различие в периодах решеток $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$ смогло обусловить сильное различие температур Кюри этих соединений. Скорее за сильное различие температур Кюри ответственно главным образом трехкратное различие поляризуемостей ионов Pb и Sr.

Другими словами, из того факта, что температура Кюри $PbTiO_3$ значительно выше температуры Кюри $SrTiO_3$, можно сделать следующий вывод: в случае соединений с $t < 1$ температура Кюри тем выше, чем выше поляризуемость сегнетоактивных катионов типа А. Этот вывод находится в согласии с данными вышеизложенной теоретической оценки и был сформулирован нами уже в работах [8, 9], а также Савагучи в работе [7].

Б. Влияние периода решетки и поляризуемости катионов типа В на $T_К$ соединений с $t < 1$

Рассмотрим теперь другие два соединения в табл. 2: $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$. Температура Кюри титаната свинца (763° К) выше температуры Кюри цирконата свинца (508° К). У этих соединений сегнетоактивные ионы типа А одинаковые (Pb), а ионы типа В различаются как по радиусам (соответственно, 0,64 и 0,82 Å), так и по поляризуемостям ($0{,}19 \cdot 10^{-24}$ и $0{,}80 \cdot 10^{-24}$ см^3). Прежде чем рассмотреть влияние различия поляризуемостей ионов В и периодов решеток на различие температур Кюри $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$, заметим, что в этом случае наряду с указанными факторами, влияющими на $T_К$, надо иметь в виду еще такой фактор, как различие геометрических возможностей для смещения сегнетоактивных катионов Pb в решетках кубических модификаций $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$. В решетках этих соединений ионам Pb «свободно», но в случае $PbZrO_3$ пустоты, занимаемые ионами Pb, больше чем пустоты, занимаемые ионами Pb в $PbZrO_3$, т. е. в случае $PbZrO_3$ Δ больше, чем в случае $PbTiO_3$.

Таким образом, для рассматриваемых соединений заметно различие в Δ, в периодах решеток, а также различие в поляризуемостях катионов типа В. В связи с этим более низкую температуру Кюри $PbZrO_3$ по сравнению с $PbTiO_3$ можно пытаться объяснить двояко: либо одновременным

действием в сторону снижения температуры Кюри как увеличения периода решетки, так и роста поляризуемости катионов типа B при переходе от $PbTiO_3$ к $PbZrO_3$; либо действием в сторону снижения температуры Кюри только одного из двух последних факторов.

Это заключение не противоречит результатам теоретической оценки, согласно которой увеличение периода решетки должно действовать в сторону снижения температуры Кюри, влияние же поляризуемости катиона B незначительно. Другими словами, вышеуказанное заключение, так же как и вышеупоминавшийся вывод из опытных данных, свидетельствует о разумности результатов теоретической оценки.

Рассмотрим теперь ряд других опытных фактов и покажем, какие дополнительные факторы необходимо учитывать при их объяснении. Начнем со следующего примера.

В. Температура Кюри твердых растворов Ba(Ti, Zr)O_3

Известно, что в случае твердых растворов Ba(Ti, Zr)O_3 температура Кюри снижается с увеличением содержания $BaZrO_3$. При объяснении этого факта мы должны учитывать не только увеличение средней поляризуемости катионов типа B и рост периода решетки по мере добавления $BaZrO_3$, но также и тот факт, что в решетке этих твердых растворов катионам Zr «тесно» (согласно [8, 9, 13, 21] для $BaZrO_3$ $t < 1$). В чистом $BaTiO_3$ катионам титана «свободно», и поэтому эти катионы являются сегнетоактивными. Из вышеизложенного следует, что при введении в $BaTiO_3$ циркония вместо титана число сегнетоактивных катионов типа B уменьшается. Уменьшение числа сегнетоактивных ионов в решетке, очевидно, должно затруднять полярную перестройку решетки. Другими словами, это — дополнительный фактор, действующий в сторону снижения температуры Кюри. Наблюдаемое в рассматриваемом случае снижение температуры Кюри показывает, что рост периода решетки и увеличение числа несегнетоактивных катионов смещает температуру Кюри в сторону низких температур сильнее, чем рост средней поляризуемости катионов B смещает T_K в сторону высоких температур.

Г. Твердые растворы (Ba, Pb)TiO_3 и (Ba, Sr)TiO_3

Компоненты первого из этих твердых растворов — $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ имеют сегнетоактивные катионы различных типов (соответственно, типа B и типа A). Если исходить из представлений об усредненном радиусе катиона A ($\bar{R}_A = x \cdot R_{A_I} + (1 - x)\, R_{A_{II}}$), то может показаться, что при определенном соотношении компонент (когда $\bar{t} = 1$) в ячейках указанных твердых растворов ни для катионов типа B, ни для катионов типа A не будет геометрических возможностей для смещения. Однако в действительности, в силу статистического распределения катионов A_I, A_{II} и наличия неоднородностей атомарного масштаба в любых твердых растворах, геометрические возможности для смещения катионов титана в одних ячейках и катионов свинца в других — сохраняются. Уменьшение числа сегнетоактивных катионов Ti сопровождается увеличением числа сегнетоактивных катионов Pb. Поэтому у твердых растворов (Pb,Ba)TiO_3 сегнетоэлектрические свойства сохраняются во всей области их существования, а ввиду того, что температура Кюри чистого $PbTiO_3$ более высокая, чем у $BaTiO_3$, температура Кюри твердых растворов (Ba, Pb)TiO_3 растет с увеличением содержания $PbTiO_3$.

Компоненты твердых растворов (Ba, Sr)TiO_3 — $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, подобно компонентам $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, в рассмотренном выше случае, имеют фактор t, соответственно, больше и меньше 1. Однако в отличие от $PbTiO_3$ сегнетоэлектрические свойства $SrTiO_3$, как мы уже отмечали, если и появляются, то только в области низких температур. Поэтому добавление $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$ ведет к снижению температуры Кюри.

Эти примеры с твердыми растворами (Ba, Pb)TiO_3 и (Ba, Sr)TiO_3 показывают, что некоторые свойства сегнето- и антисегнетоэлектрических твердых растворов не могут быть поняты, если оперировать только статистически усредненными величинами; наряду с этим нужно считаться с реально существующими в твердых растворах неоднородностями атомарного масштаба. На это уже обращалось внимание [8].

Заключение

В данной работе сделана попытка дать качественное объяснение различия температур Кюри сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита, оперируя только такими характеристиками ионов, как поляризуемости, заряды и радиусы, и не учитывая степени ковалентности связей в этих соединениях. Это делалось путем приближенной теоретической оценки, для которой использовались полученные авторами [15, 16] результаты изучения влияния различных параметров катионов на внутренние поля в сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита. Сделанные на основе теоретической оценки выводы не противоречат тем немногим выводам из опытных данных, которые удалось сделать в данной работе и работе Савагучи [7]. С появлением новых опытных данных появится возможность проверить и остальные результаты теоретической оценки.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Цитированная литература

1. Смоленский Г. А., Ж. техн. физ., 20, 137 (1950); Докл. АН СССР, 70, 405 (1950); Диссертация.— ФИАН, М., 1954, Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 163 (1956); Успехи физ. наук, 62, 41 (1957); Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 233 (1957); Ж. техн. физ., 27, 1778 (1957).
2. Смоленский Г. А., Козловский В. Х., Ж. техн. физ., 23, вып. 3, 445 (1953).
3. Megaw H. D., Acta Crystallogr., 5, 739 (1952); Ibid., 7, 187 (1954).
4. Vousden P., Acta Crystallogr., 4, 373 (1951).
5. Hippel A., Z. Phys., 133, 158 (1952); Rev. Mod. Phys., 22, 221 (1950).
6. Jaynes E. T., Ferroelectricity, p. 29.— Princeton University Press, 1953.
7. Sawaguchi E., J. Phys. Soc. Japan., 8, 615 (1953).
8. Веневцев Ю. Н., Диссертация.— МИФИ, М., 1955.
9. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 178 (1956); Тезисы докладов совещания по сегнетоэлектричеству, стр. 8, 9.— Изд. АН СССР, Л., 1956. Тезисы докладов второго совещания по кристаллохимии, стр. 18, 19.— Изд. АН СССР, М., 1957.
10. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Шендрик Т. Н., Кристаллография, 1, 657 (1956).
11. Веневцев Ю. Н., Капышев А. Н., Шумов Ю. В., Кристаллография, 2, 233 (1957).
12. Shirane G., Jona F., Pepinsky R., Proc. IRE, 43, 1738 (1955).
13. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 275 (1957); Кристаллография, 3, 6 (1958).
14. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, стр. 163.— ГИТТЛ, М., 1957.
15. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Зубов Ю. А., Кристаллография, 3, 473 (1958).
16. Жданов Г. С., Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Иванова В. В., Кристаллография, 473, 2 (1959).
17. Merz W. J., Proc. Amer. Phys. Soc., 25, 36 (1950); Phys. Rev., 78, 52 (1950).
18. Slater J. C., Phys. Rev., 78, 748 (1950).
19. Сканави Г. И., Физика диэлектриков, ГИТТЛ, стр. 34. — М.— Л., 1949.
20. Бокий Г. Б., Введение в кристаллохимию, стр. 120. — Изд. МГУ, М., 1954.
21. Megaw H. D., Proc. Phys. Soc., 58, 133 (1946).
22. Shirane G., Hoshino S., J. Phys. Soc., Japan, 6, 265 (1951).
23. Shirane G., Hoshino S., Suzuki K., Phys. Rev., 80, 1105 (1950).
24. Sawaguchi E., J. Phys. Soc. Japan, 7, 110 (1952).
25 Gränicher H., Helv. phys. acta, 29, 210 (1956).
26. Linz A., Phys. Rev., 91, 753 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. Г. ИСМАИЛЗАДЕ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ $BaTiO_3$ — $LaAlO_3$

Структуры твердых растворов титаната бария с соединениями типа ABO_3, где катионы A и B соответственно имеют ту же валентность, что ионы Ba и Ti, исследованы рядом авторов [1—4].

Интерес представляет изучение структуры твердых растворов $BaTiO_3$ с соединениями типа ABO_3, в которых ионы Ba и A, Ti и B, соответственно, обладают различными валентностями. Такие твердые растворы образуются в системе титанат бария — алюминат лантана, кристаллическая структура которой исследована нами. Синтез и электрические измерения всех образцов этой системы произведены Смоленским, Аграновской и Шолоховой. Ими установлено, что в системе $BaTiO_3$ — $LaAlO_3$ образуются твердые растворы, обладающие при содержании алюмината лантана не более 16%мол сегнетоэлектрическими свойствами. Введение алюмината лантана в титанат бария резко уменьшает температуру Кюри и диэлектрическую проницаемость в пике твердых растворов.

Структуры всех образцов системы $BaTiO_3$ — $LaAlO_3$ исследованы нами как обычным фотографическим способом регистрации дифракционных максимумов, так и ионизационным методом на рентгендифрактометре УРС-50-И. Объекты снимались на отфильтрованном медном излучении ($\lambda = 1{,}5418$ Å). Периоды элементарных ячеек определены по дифракционным максимумам 233 и 332, построенным точечным методом.

Было исследовано одиннадцать образцов: $BaTiO_3$, $BaTiO_3$ с содержанием $LaAlO_3$ — 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 25; 50%мол, а также $LaAlO_3$. Установлено, что в интервале концентраций от 0 до 25%мол $LaAlO_3$ образуются твердые растворы, кристаллизующиеся в структуре типа перовскита. При 50%мол $LaAlO_3$ образуется гетерогенная смесь.

Параметры элементарных ячеек приведены в таблице.

№ п/п	Содержание, % мол		a, Å	c, Å	c/a	v, Å³	Температура Кюри, °C
	$BaTiO_3$	$LaAlO_3$					
1	100,0	—	3,9956	4,0352	1,0100	64,42	+120
2	99,0	1,0	3,9951	4,0345	1,0098	64,39	+87
3	97,5	2,5	3,9949	4,0293	1,0086	64,30	+46
4	95,0	5,0	4,0050	—	1,0000	64,24	—14
5	92,5	7,5	4,0011	—	1,0000	64,05	—85
6	90,0	10,0	3,9984	—	1,0000	63,92	—133
7	87,5	12,5	3,9950	—	1,0000	63,76	—
8	85,0	15,0	3,9906	—	1,0000	63,55	—
9	75,0	25,0	3,9800	—	1,0000	63,04	—
10	—	100,0	3,7950	—	1,000	54,65	—

С увеличением в твердом растворе молярного содержания $LaAlO_3$ происходит уменьшение периодов решетки a и c. Для 95 $BaTiO_3$—5$LaAlO_3$ имеет место $a = c$, т. е. решетка из тетрагональной сингонии переходит в кубическую.

Этот вывод находится в хорошем согласии с данными электрических измерений всех исследованных образцов (см. таблицу). Температуры

Кюри 99 $BaTiO_3$ — 1 $LaAlO_3$, 97,5 $BaTiO_3$ — 2,5 $LaAlO_3$ соответственно равны 87 и 46° С, и поэтому при комнатной температуре (~ 20° С) они находятся в сегнетоэлектрической фазе и обладают тетрагональной структурой типа перовскита. Для твердого раствора 95 $BaTiO_3$ — — 5 $LaAlO_3$ $T_К = -14°$ С; следовательно, при комнатной температуре он находится в параэлектрической фазе и должен обладать кубической решеткой. Уменьшение периодов элементарных ячеек обусловлено малыми ионными радиусами La^{3+}(1,04 Å) и Al^{3+}(0,57 Å) по сравнению с Ba^{2+}(1,38 Å) и Ti^{4+} (0,64 Å). Ранее алюминату лантана приписывали кубическую структуру типа перовскита: $a = 3{,}78$ Å [6, 7]. Однако, как указывают Геллер и Бала [5], оптическое и тщательно проведенное рентгеноструктурное исследование подтверждает ромбоэдрическую ячейку: $a = 5{,}357$ Å; $\alpha = 60°06'$; $V = 108{,}90$ Å^3, $N = 2$.

Структура $LaAlO_3$ может быть представлена как псевдокубическая с $a = 3{,}790$ Å; $\alpha = 90°05'$, т. е. имеет место незначительное искажение кубической решетки. Нами получено значение $a = 3{,}795 \pm 0{,}001$ Å.

Выясним, благоприятна ли решетка $LaAlO_3$ для возникновения сегнетоэлектричества. При величинах ионных радиусов $La^{3+} = 1{,}04$ Å; $Al^{3+} = 0{,}57$ Å, $O^{2-} = 1{,}36$ Å, толеранс-фактор $t = 0{,}87$, т. е. геометрические условия позволяют $LaAlO_3$ кристаллизоваться в структуре перовскита. Однако в данном случае не выполняются условия, необходимые для возникновения спонтанной поляризации. Для того чтобы в кристалле возникли сегнетоэлектрические свойства, кроме геометрических условий ($R_{A/R_0} \approx 1{,}0$ или несколько больше, $t \approx 1{,}05$), важное значение имеет и характер химической связи между центральными ионами B и ионами кислорода. Г. А. Смоленский считает, что связь между ионами B и O не чисто ионная; в действительности некоторые из s- и d-электронов являются обобщенными [8]. Если принять, что существенную роль в образовании гомеополярных связей играют d-электроны [9], то из-за отсутствия в электронной оболочке атома Al d-электронов ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$), а также малости толеранс-фактора $LaAlO_3$ это соединение не должно быть сегнетоэлектриком. Действительно, сегнетоэлектрические свойства у $LaAlO_3$ не обнаружены.

Выражаю свою глубокую благодарность Г. А. Смоленскому за предоставление образцов и ценные советы.

Институт нефти Академии наук АзССР

Цитированная литература

1. Shirane G., Hoshino S., Suzuki K., J. Phys. Soc., Japan, 5, 453 (1950).
2. Исмаилзаде И. Г., Докл. АН АзССР, 2, 527 (1955).
3. Coffen W., J. Amer. Ceram. Soc., *10*, 480 (1954).
4. Dungan R. H., Kane D. F., Bikford L. R., J. Amer. Ceram. Soc., 35, 318 (1952).
5. Geller S., Bala V. B., Acta Crystallogr., 9, 1019 (1956).
6. Ормонт Б. Ф., Структуры неорганических веществ., стр. 661.— Гос. изд. техн.-теор. лит-ры, М., 1950.
7. Náray-Szabó, Structure Reports, 11, 455 (1947—1948).
8. Смоленский Г. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 20, 163 (1956).
9. Megaw H. D., Acta crystallogr., 5, 739 (1952); Ibid., 7, 187 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. Г. ИСМАИЛЗАДЕ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИОБАТОВ И ТАНТАЛАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Открытие в 1952—1953 гг. сегнетоэлектрических свойств у пирониобата кадмия $Cd_2Nb_2O_7$ положило начало структурному исследованию ряда соединений типа $A_2B_2O_7$. Было установлено [1—4], что $Cd_2Nb_2O_7$ представляет собой новый тип сегнетоэлектрика, кристаллизующегося в кубической сингонии типа пирохлора.

Кроме пирониобатов $A_2Nb_2O_7$ и пиротанталатов $A_2Ta_2O_7$, представляют также значительный интерес метаниобаты ANb_2O_6 и метатанталаты ATa_2O_6; из числа последних $PbNb_2O_6$ и $PbTa_2O_6$ являются сегнетоэлектриками [5, 6]. Однако до настоящего времени электрические свойства и структуры этих интересных соединений исследованы недостаточно. Только в недавно опубликованной работе Смоленского, Исупова и Аграновской [7] впервые приведены результаты электрических измерений пиро- и метаниобатов и танталатов двухвалентных металлов. В [7], в частности, было установлено, что пиротанталат стронция $Sr_2Ta_2O_7$ является новым сегнетоэлектриком с точкой перехода около — 80°С.

В настоящей работе приводятся предварительные результаты структурного исследования этого обширного ряда соединений и некоторых образованных ими твердых растворов.

Все объекты исследования синтезированы в лаборатории Г. А. Смоленского. Методика их изготовления изложена в [7].

Рентгенографическое исследование поликристаллических образцов проведено при комнатной температуре (20—30°) на медном излучении методом порошка и ионизационным способом при помощи рентгендифрактометра УРС-50-И. Как правило, периоды элементарных ячеек определены по данным УРС-50-И.

Результаты структурного исследования соединений типа AB_2O_6 и литературные данные по некоторым из них приводятся в табл. 1. Следует указать на большое сходство дифракционных картин ромбического $PbNb_2O_6$, с одной стороны, и $PbTa_2O_6$, $SrTa_2O_6$ и $BaTa_2O_6$—с другой. По-видимому, эти соединения изоструктурны.

В табл. 2 приведены результаты структурного исследования соединений типа $A_2B_2O_7$. Дифракционные линии сегнетоэлектрика $Sr_2Ta_2O_7$ хорошо укладываются в тетрагональной сингонии: $a = 10{,}628$ Å и $c = 10{,}908$ Å. Сравнение элементарных ячеек $Cd_2Ta_2O_7$ и $Sr_2Ta_2O_7$ наводит на мысль, что решетка последнего представляет собой тетрагонально искаженную решетку пирохлора.

Исследования Йона, Ширане и Пепинского [4] показали, что замена в пирониобате кадмия ионов кадмия или ниобия на другие ионы (Cd^{2+} на Pb^{2+} и Ca^{2+}; Nb^{5+} на Ta^{5+}) вызывает понижение точки Кюри. Для того чтобы изучить влияние замещения ионов в пиротанталате стронция, Смоленский и Исупов исследовали электрические свойства систем $Sr_2Ta_2O_7$ — $Sr_2Nb_2O_7$, $Sr_2Ta_2O_7$ — $Ba_2Ta_2O_7$ и $Sr_2Ta_2O_7$ — $Ca_2Ta_2O_7$ [10, 11]. Нами проведено структурное исследование этих систем.

а) $Sr_2Ta_2O_7$ — $Sr_2Nb_2O_7$; $Sr_2Nb_2O_7$ — 5, 10 и 20 %мол. В исследованном интервале концентраций образуются твердые растворы со структурой $Sr_2Ta_2O_7$.

Таблица 1

Результаты структуры исследования соединений типа AB_2O_6

Соединение	Структура	Соединение	Структура
$BeNb_2O_6$	Не образуется	$BeTa_2O_6$	Сложная
$MgNb_2O_6$	Колумбита $a = 5{,}01$ Å; $b = 14{,}18$ Å; $c = 5{,}66$ Å [4]	$MgTa_2O_6$	Тетрагональная $a = 4{,}70$ Å; $c = 9{,}18$ Å [4]
$ZnNb_2O_6$	Колумбита $a = 5{,}036$ Å; $b = 14{,}18$ Å; $c = 5{,}715$ Å [4]	$ZnTa_2O_6$	Колубмита $a = 5{,}038$ Å; $b = 14{,}08$ Å; $c = 5{,}682$ Å
$CdNb_2O_6$	Колумбита $a = 5{,}85$ Å; $b = 14{,}8$ Å; $c = 5{,}15$ Å [4,8]	$CdTa_2O_6$	Колумбита $a = 5{,}84$ Å; $b = 14{,}82$ Å; $c = 5{,}12$ Å
$CaNb_2O_6$	Сложная	$CaTa_2O_6$	Сложная
$SrNb_2O_6$	Сложная	$SrTa_2O_6$	Сложная (ромбическая)
$BaNb_2O_6$	Сложная	$BaTa_2O_6$	Сложная (ромбическая)
$PbNb_2O_6$	1. Ромбоэдрическая $a = 6{,}206$ Å $\alpha = 58°18'$ [9] 2. Ромбическая $a = 17{,}51$ Å; $b = 17{,}81$ Å; $c = 7{,}73$ Å $N = 20$ [8]	$PbTa_2O_6$	Сложная (ромбическая)

Таблица 2

Результаты структурного исследования соединений типа $A_2B_2O_7$

Соединение	Структура	Соединение	Структура
$Be_2Nb_2O_7$	Не образуется	$Be_2Ta_2O_7$	Не образуется
$Mg_2Nb_2O_7$	Сложная	$Mg_2Ta_2O_7$	Сложная
$Zn_2Nb_2O_7$	Сложная	$Zn_2Ta_2O_7$	Сложная
$Cd_2Nb_2O_7$	Кубическая (пирохлора) $a = 10{,}372$ Å [4]	$Cd_2Ta_2O_7$	Кубическая (пирохлора) $a = 10{,}376$ Å [4]
$Ca_2Nb_2O_7$	Сложная	$Ca_2Ta_2O_7$	Кубическая (пирохлора) (искаженная) $a = 10{,}420$ Å
$Sr_2Nb_2O_7$	Сложная	$Sr_2Ta_2O_7$	Тетрагональная $a = 10{,}628$ Å; $c = 10{,}908$ Å
$Ba_2Nb_2O_7$	Тетрагональная $a = 10{,}928$ Å; $c = 11{,}160$ Å	$Ba_2Ta_2O_7$	Тетрагональная $a = 10{,}940$ Å; $c = 11{,}168$ Å
$Pb_2Nb_2O_7$	Кубическая (пирохлора) ромбоэдрическое искажение $a = 10{,}675$ Å; $\alpha = 88°51'$ [4]	$Pb_2Ta_2O_7$	Кубическая (пирохлора) ромбоэдрическое искажение $a = 10{,}700$ Å; $\alpha = 88°25'$ [4]

б) $Sr_2Ta_2O_7 - Ca_2Ta_2O_7$; $Ca_2Ta_2O_7 - 20$, 40, 60 и 80 %мол. Образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой $Sr_2Ta_2O_7$.

в) $Sr_2Ta_2O_7 - Ba_2Ta_2O_7$; $Ba_2Ta_2O_7 - 6$, 9, 12, 20, 40, 60 и 80%мол. Твердые растворы со структурой $Sr_2Ta_2O_7$ образуются для концентраций $Ba_2Ta_2O_7$ 6, 9 и 20%мол. При 40% $Ba_2Ta_2O_7$ образуется новая фаза, структура которой еще не установлена. При 60 и 80%мол $Ba_2Ta_2O_7$ образуются твердые растворы со структурой $Ba_2Ta_2O_7$.

г) $Cd_2Nb_2O_7 - Cd_2Ti_2O_6$. В интервале концентраций $Cd_2Ti_2O_6$ 5, 10 и 20%мол образуются твердые растворы замещения с вычитанием, соструктурой $Cd_2Nb_2O_7$. С увеличением содержания $Cd_2Ti_2O_6$ происходит уменьшение параметров решетки, которое объясняется не только меньшим радиусом иона Ti^{4+} по сравнению с Nb^{5+} (эта разность мала и равна $\sim 0{,}02$ А), но и образованием вакансий в подрешетке ионов кислорода.

Были исследованы и структуры систем $Cd_2Nb_2O_7 - Na_2Nb_2O_6$, ($Na_2Nb_2O_6$ — 5, 10, 20, 30, 40, 50%мол) и $Cd_2Nb_2O_7 - Mg_2Nb_2O_7$($Mg_2Nb_2O_7$— — 5, 10 и 15 %мол). В первой системе растворимость второго компонента порядка 15—20 %мол. В системе $Cd_2Nb_2O_7 - Mg_2Nb_2O_7$ растворимость $Mg_2Nb_2O_7$ не превышает 2—3%мол.

В заключение несколько слов о природе сегнетоэлектричества в пиротанталате стронция. В $Cd_2Nb_2O_7$ при частичном замещении Cd^{2+} на ионы большого радиуса (Ca^{2+}, Pb^{2+}) происходит понижение точки Кюри; то же самое имеет место при замещении Nb^{5+} на Ta^{5+}. В $Sr_2Ta_2O_7$ замещение Sr^{2+} на ионы большего радиуса (Ba^{2+}) приводит к понижению точки Кюри, а замещение Ta^{5+} на Nb^{5+} сильно повышает точку Кюри. Следовательно, в обоих сегнетоэлектриках подобные замещения ионов создают одинаковое направление изменения точки Кюри; поэтому можно полагать, что природа сегнетоэлектричества $Sr_2Ta_2O_7$ и $Cd_2Nb_2O_7$ одна и та же.

Интерес представляет и $Cd_2Ta_2O_7$. Несмотря на его изоструктурность с $Cd_2Nb_2O_7$ сегнетоэлектрические свойства в нем не обнаружены. Это можно, пожалуй, объяснить его крайне низкой температурой Кюри, обусловленной наличием в пирохлорной структуре иона Ta^{5+}.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Г. А. Смоленскому и В. А. Исупову за ценные советы при обсуждении настоящей работы.

Институт нефти Академии наук АзССР

Цитированная литература

1. Cook W. R., Jaffe H., Phys. Rev., 88, 1426 (1952).
2. Cook W. R., Jaffe H., Phys. Rev., 89, 1297 (1953).
3. Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., 92, 504 (1953).
4. Jona F., Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., 98, 903 (1955).
5. Goodman G., J. Amer. Ceram. Soc., 30, 368 (1953).
6. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Докл. АН СССР, 97, 237 (1954).
7. Смоленский Г. А., Исупов В. А. и Аграновская А. И., Докл. АН СССР, 108, 232 (1956).
8. Francombe M. H., Acta crystallogr., 9, 683 (1956).
9. Lewis B., White E. A. D., Acta crystallogr., 8, 849 (1955).
10. Смоленский Г. А., Исупов В. А. и Аграновская А. И., Докл. АН СССР, 113, 803 (1957).
11. Исупов В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 402 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

О. И. ПРОКОПАЛО и Е. Г. ФЕСЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТА И ФЕРРАТА БАРИЯ И СВИНЦА

Изоморфное замещение ионов Ti или Ba(Pb) в $BaTiO_3$ ($PbTiO_3$) ионами, близкими им по величине радиуса и характеру химической связи, позволяет существенным образом изменять их сегнетоэлектрические свойства.

Во всех известных до сих пор случаях замещение ионов не приводило к изменению характерного для $BaTiO_3$ перовскитного типа структуры.

Синтезирование гексагонального и тетрагонального феррата бария [1], кубических феррата стронция, феррата бария [2] и тетрагонального феррата свинца [3] позволило получить и исследовать новые твердые растворы на основе $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, в которых ионы Ti заменены ионами Fe. В настоящей работе изложены некоторые результаты исследования твердых растворов Ba (Ti, Fe)O_3 и Pb (Ti, Fe)O_3. Установлено, что замена в $BaTiO_3$ около 1,5% ионов Ti ионами Fe ведет к изменению структурного типа, в то время как замена в $PbTiO_3$ до 60% ионов Ti ионами Fe вызывает лишь изменение параметров.

Твердые растворы Ba(Ti, Fe)O_3

Феррат бария был получен обжигом стехиометрической смеси $BaCO_3$ и Fe_2O_3 в кислородной атмосфере. Установлено, что наивысшей температурой обжига определяется модификация, регистрируемая при комнатной температуре: кубическая (до 900°), тетрагональная (около 1100°), гексагональная (более 1100°).

Влияние температуры обжига на структуру феррата бария аналогично установленному ранее для титаната бария. Так, кубический $BaTiO_3$, получаемый обжигом из $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и TiO_2 при температуре до 800° [4], становится при комнатной температуре тетрагональным со степенью тетрагональности, возрастающей с ростом температуры обжига.

Переход в гексагональную модификацию происходит около 1450°, однако эта модификация фиксируется только резким охлаждением [5].

Наличие различных модификаций $BaFeO_3$ и $BaTiO_3$ позволило использовать для приготовления твердых растворов различные пары исходных компонентов: кубический $BaTiO_3$ и кубический $BaFeO_3$, кубический $BaTiO_3$ и гексагональный $BaFeO_3$ и, наконец, тетрагональный $BaTiO_3$ и гексагональный $BaFeO_3$.

Образцы твердых растворов получены по описанной ранее [6] технологии. Отметим, что в первой паре образованию твердых растворов особенно благоприятствует характерная для кубических модификаций $BaTiO_3$ и $BaFeO_3$ мелкодисперсность. Рентгеноструктурные исследования показали, что в образцах твердых растворов, полученных из первой пары компонентов, по мере увеличения процентного содержания $BaFeO_3$ тетрагональность уменьшается, а при содержании $BaFeO_3$ более 3% — переходит в гексагональность.

Результаты диэлектрических измерений этих образцов приведены на рис. 1. Измерения выполнены на частоте $5 \cdot 10^5$ Hz при напряженности

поля $E = 100$ V см$^{-1}$. Аналогичные результаты дали и измерения ε на промышленной частоте (мост МДП), с той лишь разницей, что для образцов с содержанием $BaFeO_3$ 3 и 5% наблюдались повышенные значения ε. Это, вероятно, связано с релаксационной поляризацией.

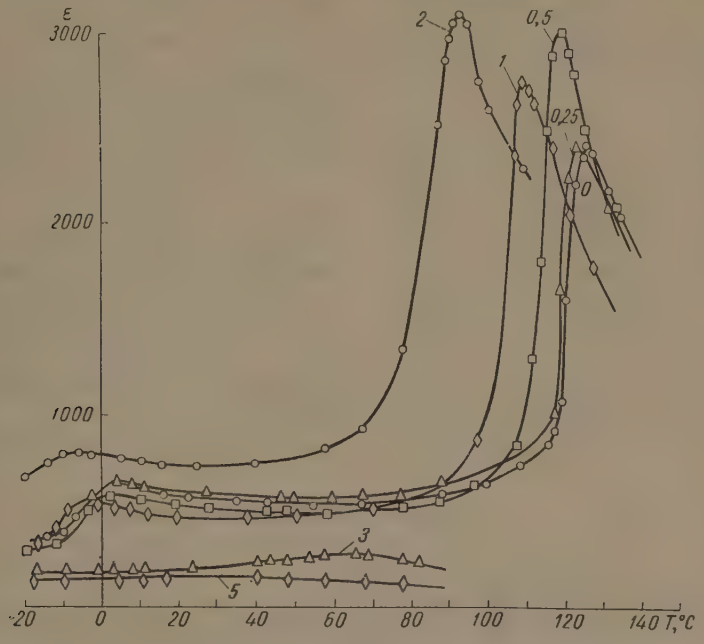


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры твердых растворов $Ba(Ti, Fe)O_3$ для различных концентраций феррата бария (указаны в процентах у кривых). Первая партия образцов

При использовании в качестве исходных компонентов второй пары — кубического $BaTiO_3$ и гексагонального $BaFeO_3$ — гексагональная фаза содержится в смеси до обжига, а в процессе обжига играет роль зародыша. Переход в гексагональную модификацию происходит уже при малых (около 0,5%) содержаниях $BaFeO_3$. На рис. 2 наличие гексагональной фазы видно по температурному ходу диэлектрической проницаемости и ее значениям в точке Кюри.

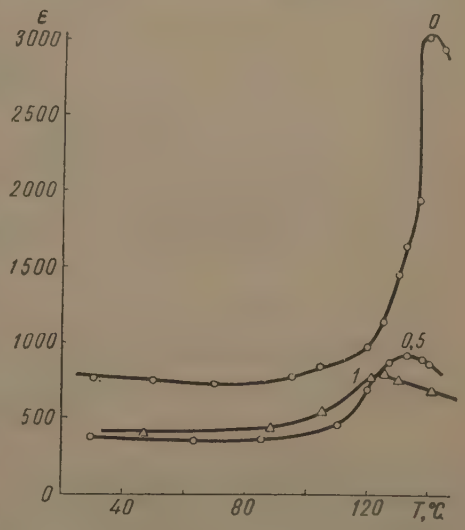


Рис. 2. То же, что на рис. 1. Вторая партия образцов

Все сказанное относится и к третьей паре компонентов: тетрагональный $BaTiO_3$ — гексагональный $BaFeO_3$ с тем, однако, отличием, что размеры отдельных кристаллов в кубическом $BaTiO_3$ порядка долей микрона, а в тетрагональном они более 10 μ.

Образцы, полученные из третьей пары компонентов, обжигались при температуре 1380°. Результаты рентгеноструктурного анализа (чувствительность около 5%) образцов приведены на рис. 3, откуда видно, что при этих температурах обжига твердые растворы с содержанием до 10%

$BaFeO_3$ не образуются. При большем содержании $BaFeO_3$ образуются твердые растворы гексагональной модификации.

Обжиг тех же образцов при температуре 1500° ведет к расширению области существования гексагональной модификации до содержания в

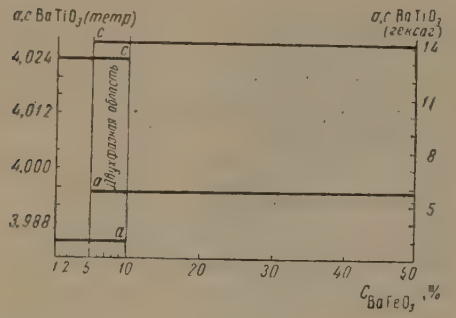


Рис. 3

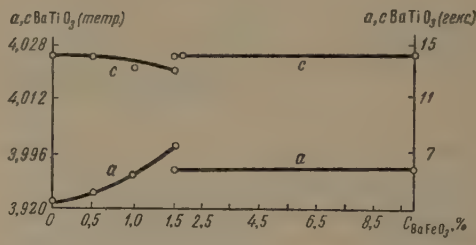


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость параметров ячейки твердых растворов Ba(Ti, Fe)O_3 от содержания $BaFeO_3$ при температуре обжига 1380°

Рис. 4. То же, что на рис. 3, но при температуре обжига 1500°

1,5% $BaFeO_3$ (рис. 4). Данные диэлектрических измерений этой партии образцов приведены на рис. 5. Заслуживает внимания, что гексагональная модификация фиксируется без закалки, т. е. существует, как и перовскитная, при обычных температурах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что титанат и феррат бария образуют твердые растворы, существенное отличие которых

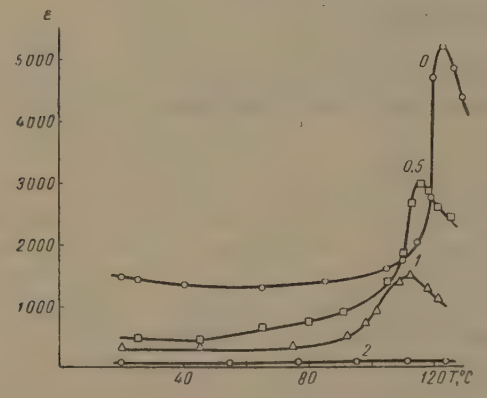


Рис. 5

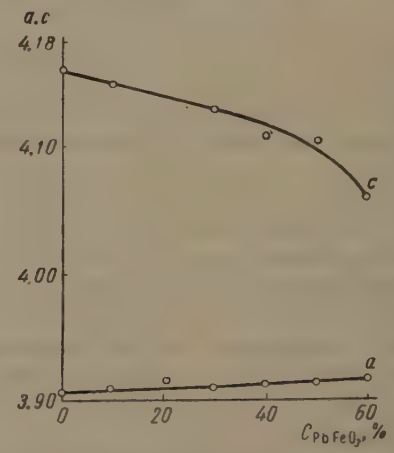


Рис. 6

Рис. 5. То же, что на рис. 1. Третья партия образцов

Рис. 6. Зависимость параметров ячейки твердых растворов Pb(Ti, Fe)O_3 от содержания $PbFeO_3$

от ранее известных состоит в том, что с ростом количества феррата бария уже при небольших содержаниях обычное для твердых растворов монотонное изменение тетрагональности и смещение температуры Кюри скачком сменяется переходом в гексагональную фазу. Процентное содержание феррата бария, при котором происходит переход в гексагональную модификацию, существенным образом зависит от технологии получения твердых растворов.

Твердые растворы $Pb(Ti, Fe)O_3$

Исходными компонентами для получения твердых растворов титаната и феррата свинца были феррат свинца, получение которого описано ранее [3], и титанат свинца. Твердые растворы $Pb(Ti, Fe)O_3$ получались обжигом в открытой атмосфере при температуре около 1000°.

Рентгеноструктурное исследование показало (рис. 6), что $PbTiO_3$ и $PbFeO_3$ образуют ряд твердых растворов и с ростом содержания феррата бария тетрагональность убывает.

Проведенные измерения электрических параметров твердых растворов показывают, что с ростом содержания феррата свинца значение диэлектрической проницаемости и $tg\,\delta$ убывают, а энергия активации имеет тенденцию к насыщению. Это может быть качественно объяснено, если допустить, что в титанате свинца основными носителями заряда являются электроны, а ионы Fe, входящие в состав $PbFeO_3$, могут переходить в трехвалентное состояние, являющееся устойчивым. Тогда рост числа ионов железа, являющихся «ловушками» для электронов проводимости, при небольшом содержании железа вызывает уменьшение сквозного тока и приводит к наблюдаемым эффектам.

Научно-исследовательский физико-математический институт
при Ростовском-на-Дону гос. университете

Цитированная литература

1 Malinofsky W. W., Kedesdy H., J. Amer. Chem. Soc., 76, 3090 (1954).
2. Harry L., Vakel J., Acta crystallogr., 8, 394 (1954).
3. Фесенко Е. Г., Прокопало О. И., Кристаллография, 1, 520 (1956).
4. Harwood M. C., Klassens H. A., Nature, 165, 73 (1950).
5. Frzebiatowsky W., Drys M., Benak J., Roczniki chemii, 28, 21 (1954).
6. Фесенко Е. Г., Прокопало О. И., Кристаллография, 1, 703 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 · СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. Н. КРАЙНИК

АНТИСЕГНЕТО- И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА НАТРИЯ

Для решения проблемы антисегнетоэлектричества весьма полезно выяснить вопрос о том, какова роль искажений кристаллической решетки за счет некоторого несоответствия размеров ионов идеальным размерам, требующимся для данной решетки, какую роль играет характер химической связи между ионами и какие факторы определяют относительную стабильность антисегнето- и сегнетоэлектрической фаз. Изучение твердых растворов на основе антисегнетоэлектриков и, в частности, на основе $NaNbO_3$ может помочь разрешению этих вопросов. В связи с этим были предприняты синтез и исследование диэлектрических свойств следующих систем твердых растворов: $NaNbO_3$ — $LiNbO_3$, $NaNbO_3$—$CaNb_2O_6$, $NaNbO_3$ — $CaTiO_3$.

Образцы твердых растворов готовились по обычной керамической технологии из предварительно синтезированных отдельных компонент: $NaNbO_3$, $LiNbO_3$, $CaNb_2O_6$, $CaTiO_3$. Температуры обжига и времена выдержки при максимальной температуре были равны: $NaNbO_3$ — 1050° (3 час); $LiNbO_3$—800° (1 час); $CaNb_2O_6$—1280° (2 час); $CaTiO_3$—1360° (2 час); $(100 - n)NaNbO_3 - nLiNbO_3$ ($n = 0{,}5 \div 15$) — 1370 ÷ 1250° (1 час); $(100 - n)\,NaNbO_3 - nCa_{0,5}NbO_3$ ($n = 2{,}5 \div 30$)—1370÷1350° (1 час); $(100 - n)\,NaNbO_3 - nCaTiO_3$ ($n = 2{,}5 \div 20$)—1370÷1350° (1 час).

На рис. 1 представлена температурная зависимость ε ряда образцов системы $NaNbO_3$ — $LiNbO_3$, измеренная при частоте 500 kHz. В системе наблюдаются два фазовых перехода, температуры которых понижаются при увеличении содержания $LiNbO_3$ до 2% мол. При содержании $LiNbO_3$ 10 и 15% мол наблюдается дополнительный максимум ε. У некоторых не вполне спеченных образцов при содержании $LiNbO_3$ 6 и 8% мол также наблюдался дополнительный максимум ε, который исчезал после прогревания образцов выше 450°, в то время как у образцов с содержанием $LiNbO_3$ 10 и 15% мол эти максимумы после прогревания сохранялись. Происхождение этих максимумов специально не изучалось и осталось невыясненным.

На рис. 2, *а* представлена ориентировочная диаграмма фазовых переходов в данной системе. Твердые растворы в системе образуются, по-видимому, до содержания $LiNbO_3$ 2% мол, т. е. область *IV* (рис. 2, *а*) является областью существования гетерогенной смеси.

В температурной зависимости $tg\,\delta$ несколько ниже температур фазовых переходов наблюдаются максимумы, температуре Кюри соответствуют минимумы $tg\,\delta$.

Изучение зависимости диэлектрической поляризации от напряженности электрического поля образцов данной системы, проведенное в интервале от —196 до +200° С, показало, что II фаза является сегнетоэлектрической. С понижением температуры коэрцитивная сила быстро возрастает. Поэтому спонтанная поляризация могла быть оценена только приблизительно и была при температуре +180° не меньше: для образцов, содержащих 0,5% $LiNbO_3$, $14 \cdot 10^{-6}$ кул см$^{-2}$; 2% — $\sim 11 \cdot 10^{-6}$ кул см$^{-2}$, 4% — $9 \cdot 10^{-6}$ кул см$^{-2}$.

В температурном интервале существования *I* фазы (рис. 2, *а*) у образцов с 0,5 % $LiNbO_3$ при $E = 31$ kV см$^{-2}$ петель диэлектрического гистерезиса не было обнаружено. У образца с содержанием 1% $LiNbO_3$ вблизи от фазового перехода во *II* фазу в области существования *I* фазы наблюдались петли гистерезиса с очень большой коэрцитивной силой. Спонтанная поляризация была не менее $6 \cdot 10^{-6}$ кул см$^{-2}$.

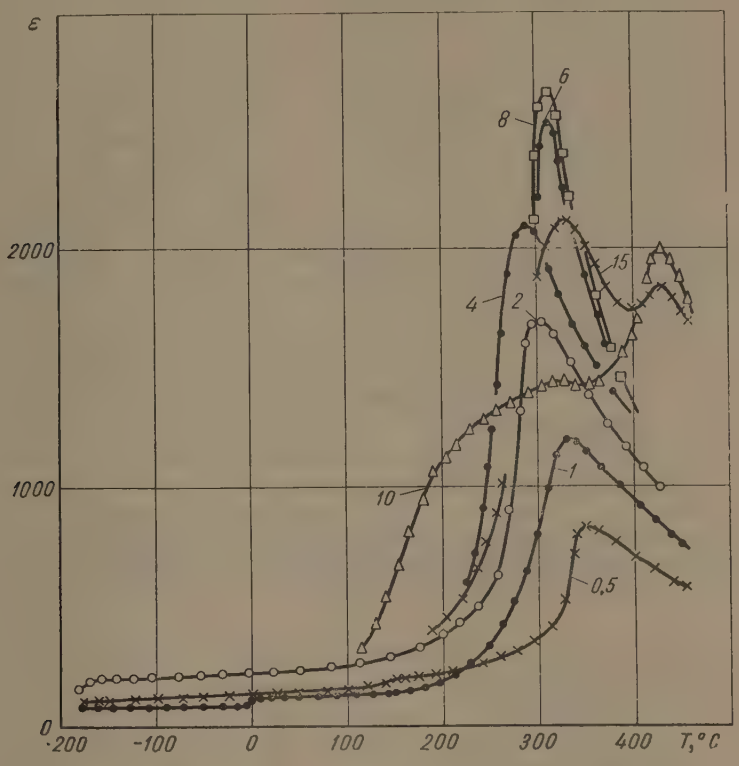


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов системы $NaNbO_3$ — $LiNbO_3$. Цифры у кривых указывают содержание $LiNbO_3$ в %мол.

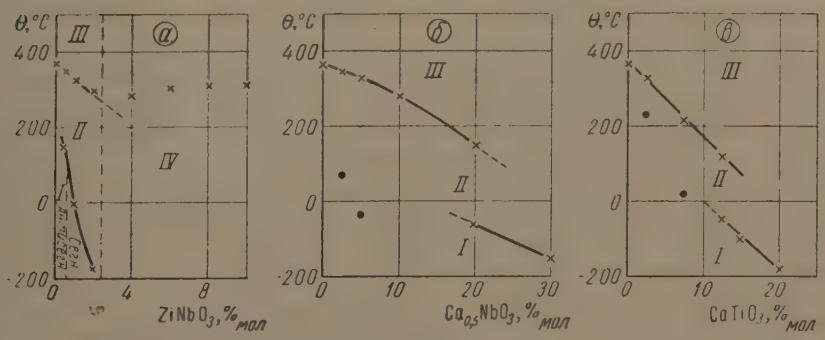


Рис. 2. Ориентировочные диаграммы фазовых переходов в системах: *а* — $NaNbO_3$— $LiNbO_3$; *б* — $NaNbO_3$— $Ca_{0,5}NbO_3$; *в* — $NaNbO_3$ — $CaTiO_3$

На рис. 3 и 4 представлена температурная зависимость ε ряда образцов систем $NaNbO_3$ — $CaNb_2O_6$ и $NaNbO_3$ — $CaTiO_3$, измеренная при частоте 500 kHz. В данных системах наблюдается фазовый переход, температура которого с увеличением содержания второй компоненты смещается в сторону низких температур. При содержании $Ca_{0,5}NbO_3$ и $CaTiO_3$, со-

ответственно, более 20 %мол и более 10 %мол обнаруживается, по-видимому, новый фазовый переход, температура которого также понижается с увеличением содержания второй компоненты. Кроме того, у образцов с содержанием $Ca_{0,5}NbO_3$ и $CaTiO_3$, соответственно, менее 20 и 10% на кривых $\varepsilon = f(T)$

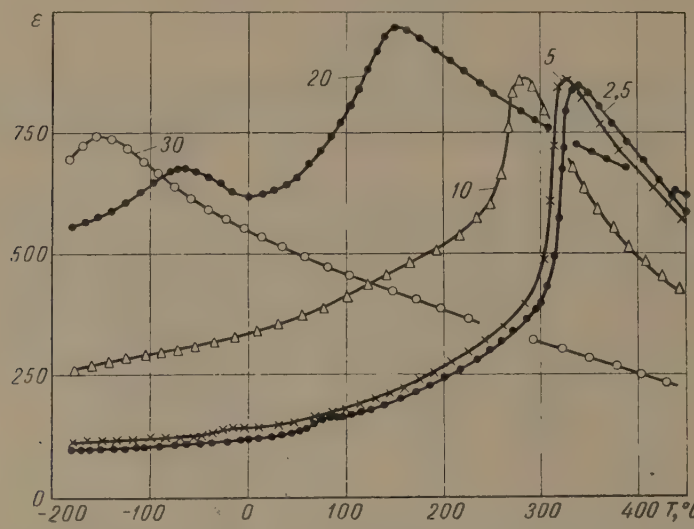


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов системы $NaNbO_3$— $Ca_{0,5}NbO_3$. Цифры у кривых указывают содержание $Ca_{0,5}NbO_3$ в %мол

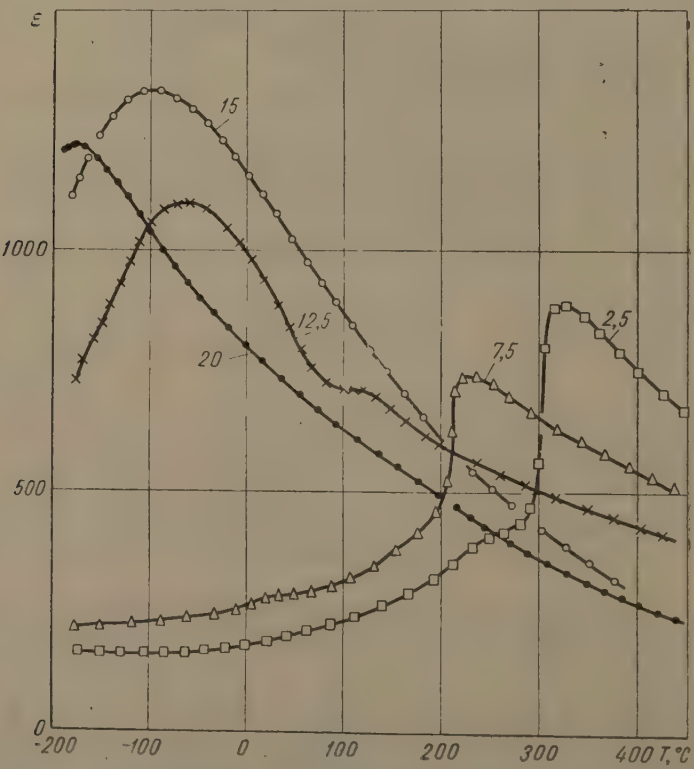


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов системы $NaNbO_3$— $CaTiO_3$. Цифры у кривых указывают содержание $CaTiO_3$ в %мол

наблюдаются перегибы; возможно, что эти перегибы связаны с фазовыми переходами. На рис. 2, *а*, *б* и *в* представлены ориентировочные диаграммы фазовых переходов в данных системах. Температуры перегибов кривой $\varepsilon = f(T)$ отмечены точками. В интервале температур, соответствующем *II* фазе (рис. 2, *б* и *в*), при $E = 36$ kV см$^{-1}$ петель гистерезиса не наблюдается. В интервале температур, соответствующем *I* фазе, наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса. Величина спонтанной поляризации в данной фазе заметно меньше, чем в *I* и *II* сегнетоэлектрических фазах (рис. 2, *а*) в системе $NaNbO_3 - LiNbO_3$; например, у образца с содержанием 12,5% $CaTiO_3$ спонтанная поляризация при температуре —170° равна $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ кул см$^{-2}$, коэрцитивная сила — 3,4 kV см$^{-1}$.

На основании изучения диэлектрических свойств твердых растворов $NaNbO_3 - LiNbO_3$ можно сделать вывод о том, что эти твердые растворы аналогичны твердым растворам $NaNbO_3$ с $KNbO_3$, $PbNb_2O_6$ и $CdNb_2O_6$ [1, 2]. Тогда из фазовой диаграммы (рис. 2, *а*) следует, что *I* фаза является орторомбической. *II* фаза, по-видимому, является псевдотетрагональной. При увеличении содержания $LiNbO_3$ более 0,5% в *I* фазе возникают петли диэлектрического гистерезиса, однако в зависимости $\varepsilon = f(T)$ в интервале существования орторомбической фазы аномалий, соответствующих переходу в сегнетоэлектрическую фазу, не обнаруживается.

Из диаграмм фазовых переходов в твердых растворах $NaNbO_3 - CaNb_2O_6$ и $NaNbO_3 - CaTiO_3$ (рис. 2, *б* и *в*) следует, что *II* фаза обладает орторомбической симметрией, аналогична чистому $NaNbO_3$ и, по-видимому, является антисегнетоэлектрической. *I* фаза обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Возможно, что эта фаза является ферриэлектрической, т. е. наряду с антипараллельными сдвигами ионов Nb [3] и, по-видимому, ионов O возникают также и параллельные сдвиги. Свойства данных твердых растворов аналогичны свойствам твердых растворов $NaNbO_3 - NaTaO_3$ [4, 5].

В изученных нами твердых растворах должны наблюдаться [1, 6, 7] высокотемпературные фазовые переходы, вызванные «смятием» кристаллической структуры из-за малого размера угловых ионов*, однако нам не удалось провести изучение диэлектрических свойств наших образцов при высоких температурах из-за возрастания проводимости. Структура $NaNbO_3$ и твердых растворов на его основе ниже температуры Кюри искажена как за счет возникновения сегнето- и антисегнетоэлектричества, так и за счет «смятия» кристаллической структуры.

При увеличении размеров углового иона «смятие» уменьшается (твердые растворы $NaNbO_3$ с $KNbO_3$, $PbNb_2O_6$), сверхструктурные линии, вызванные «смятием» кристаллической структуры, постепенно исчезают [1]. При этом возникновение сегнетоэлектричества не приводит к уничтожению сверхструктуры и исчезновение сверхструктуры не оказывает заметного действия на сегнетоэлектрические свойства. Характер деформаций кристаллической структуры, вызванных малым размером углового иона, вообще говоря, отличается от характера деформаций за счет возникновения сегнето- и антисегнетоэлектричества и в некоторых случаях эти деформации можно отличить друг от друга. Это, очевидно, не означает, что деформации «смятия» не влияют на деформации за счет возникновения сегнето- и антисегнетоэлектричества.

В результате изучения твердых растворов на основе $NaNbO_3$ можно сделать вывод о том, что эти твердые растворы по диэлектрическим свойствам можно разделить на две группы. К первой группе относятся твердые растворы $NaNbO_3$ с $KNbO_3$, $PbNb_2O_6$, $CdNb_2O_6$, $LiNbO_3$, в которых при увеличении содержания второй компоненты возникают сегнетоэлектрические псевдотетрагональная и орторомбическая фазы.

---

* Здесь и в дальнейшем угловым ионом в кристаллической решетке соединений ABO_3 типа перовскита будем называть ион A, центральным ионом — ион B.

Ко второй группе относятся твердые растворы $NaNbO_3$ с $NaTaO_3$, $CaNb_2O_6$ и $CaTiO_3$, в которых при увеличении содержания второй компоненты возникает новая, по-видимому, ферриэлектрическая фаза.

Необходимо отметить, что принадлежность твердых растворов к той или иной группе не может быть однозначно определена в зависимости от геометрических факторов. Действительно, в твердых растворах $NaNbO_3$ с $KNbO_3$ и $PbNb_2O_6$ размеры элементарной ячейки увеличиваются, а в твердых растворах с $CdNb_2O_6$ и, очевидно, с $LiNbO_3$ — уменьшаются; тем не менее, данные твердые растворы принадлежат к одной группе.

По предварительным рентгеновским данным, размеры элементарной ячейки в твердых растворах $NaNbO_3$ — $CaTiO_3$ с увеличением содержания $CaTiO_3$ слегка уменьшаются.

В твердых растворах $NaNbO_3$ с $PbNb_2O_6$, $CdNb_2O_6$ и $KNbO_3$ при увеличении содержания второй компоненты увеличивается электронная поляризуемость углового иона. Если предположить, что увеличение степени ковалентности связи катиона с анионом может увеличивать дипольный момент, в твердых растворах $NaNbO_3$ с $PbNb_2O_6$, $CdNb_2O_6$ и $LiNbO_3$ следует ожидать возрастания дипольного момента за счет угловых ионов и ионов кислорода по сравнению с центральным дипольным моментом также из-за увеличения степени ковалентности связи углового иона с кислородом. Это делает, по-видимому, более выгодным с точки зрения электростатической энергии кристаллической решетки сегнетоэлектрическое расположение смещений ионов [8—9]. Возникновение сегнетоэлектрической составляющей смещений ионов в низкотемпературной фазе в твердых растворах $NaNbO_3$ с $NaTaO_6$, $CaNb_2O_6$ и $CaTiO_3$ остается пока необъясненным.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность Г. А. Смоленскому за повседневное внимание к работе и А. И. Аграновской за помощь в изготовлении образцов.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Francombe M. H., Lewis B., J. Electronics, 2, 387 (1957).
2. Shirane G., Newham R., Pepinsky R., Phys. Rev., 96, 581 (1954).
3. Vousden P., Acta crystallogr., 4, 545 (1951).
4. Исупов В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 402 (1957).
5. Исупов В. А., см. настоящий номер журнала, стр. 1504.
6. Cross L. E., Nickolson B. J., Phil. Mag., 46, 212 (1955).
7. Francombe M. H., Acta crystallogr., 9, 256 (1956).
8. Крайник Н. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 411 (1957).
9. Крайник Н. Н., Ж. техн. физ., 28, 553 (1958).
10. Sauer J. A., Phys. Rev., 57, 142 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. М. ЧЕРЕПАНОВ, С. В. БОГДАНОВ и Р. Я. РАЗБАШ

СЕГНЕТОКЕРАМИКА С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ КЮРИ

О системе $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ в литературе имеется ряд сообщений [1—7]; однако в этих сообщениях методика получения изучаемых образцов или совсем не рассмотрена, или же существенно отличается от методики, принятой нами.

Как показали наши опыты, обжигом в незащищенной атмосфере можно получить образцы твердых растворов с содержанием $PbTiO_3$ не более 15 %мол; образцы такого состава могут быть получены только в том случае, если в исходный (перед обжигом) состав было введено $PbTiO_3$ не менее 20 %мол.

Задача состояла в нахождении метода обжига свинецсодержащих составов, предотвращающего улетучивание PbO. Предложенный метод дает удовлетворительный результат не только в данной системе, но и во всех других свинецсодержащих системах.

Используемый нами метод состоит в том, что как при предварительном, так и при окончательном обжиге образцы устанавливаются в шамотные или другие капсели на слой технического глинозема (Al_2O_3) не менее 5-миллиметровой толщины (во избежание взаимодействия образцов с материалом капселя) и затем засыпаются глиноземом настолько, чтобы его слой над образцами был высотой 8—10 мм при площади отдельных обжигаемых образцов до ~ 10 см^2. При большей площади отдельных образцов глубина их засыпки должна быть несколько большей.

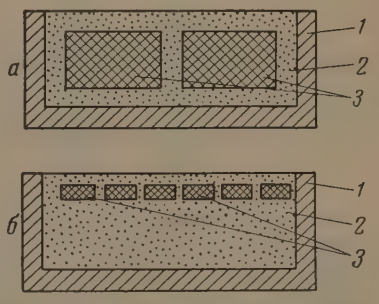


Рис. 1. Схема предварительного (*а*) и окончательного (*б*) обжига: *1* — шамотный капсель, *2* — глинозем, *3* — обжигаемые образцы

Температура как предварительного, так и окончательного обжига подбирается для каждого состава опытным путем; при этом она зависит от ряда факторов: соотношения исходных компонентов, степени их чистоты, тонкости помола и т. п. Температура окончательного обжига образцов в системе $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ при чистых исходных компонентах нами определена равной от 1350° ($PbTiO_3$) до 1450° ($BaTiO_3$).

Предложенный метод обжига свинецсодержащих составов экспериментально прост и позволяет получить твердые растворы $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ при содержании $PbTiO_3$ 50 %мол и более. Однако следует иметь в виду, что при повышенном содержании $PbTiO_3$ все же наблюдается частичное улетучивание свинца, и поэтому в исходную шихту следует вводить некоторый его избыток. Количество дополнительного свинца определяется условиями обжига и при правильно подобранном режиме не превышает нескольких молярных процентов.

На рис. 1 схематически показана установка свинецсодержащих составов на предварительный (1, *а*) и окончательный обжиг (1, *б*).

Из химических анализов, а также последующих измерений температурной зависимости емкости образцов оказалось, что летучесть окиси

свинца при этом методе не очень велика. Водопоглощение же обожженных составов в большинстве случаев не превышало 1%. Удельный вес испытуемых образцов изменялся от 6,03 для состава 95 $BaTiO_3 \cdot 5PbTiO_3$ до 6,88 для состава $50BaTiO_3 \cdot 50PbTiO_3$.

Рассмотренный выше метод в течение последних 5 лет успешно применяется нами для получения самых различных свинецсодержащих составов.

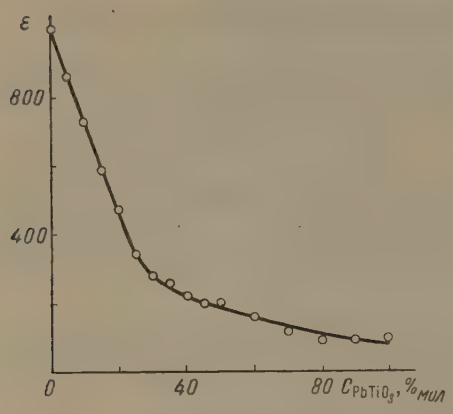


Рис. 2

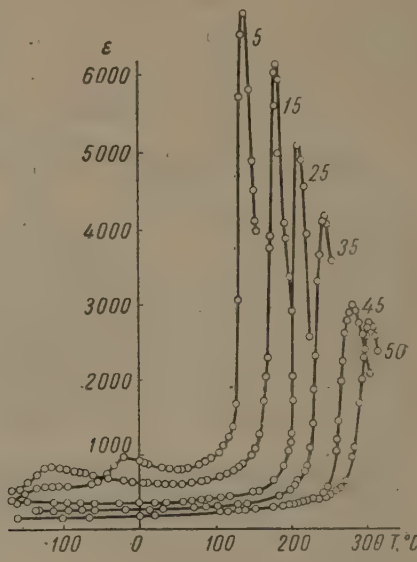


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости составов от концентрации $PbTiO_3$ при комнатной температуре

Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при различных концентрациях $PbTiO_3$ (указаны в молярных процентах у кривых)

На рис. 2 приведена зависимость ε образцов от концентрации $PbTiO_3$ при комнатной температуре для образцов, полученных по этому методу. Зависимость ε твердых растворов от температуры приведена на рис. 3. Интересно отметить, что хотя ε в точке Кюри с увеличением содержания $PbTiO_3$ и падает, но отношение ее к минимальной ε сначала возрастает, а затем уже несколько падает. На рис. 4 приведена температура Кюри

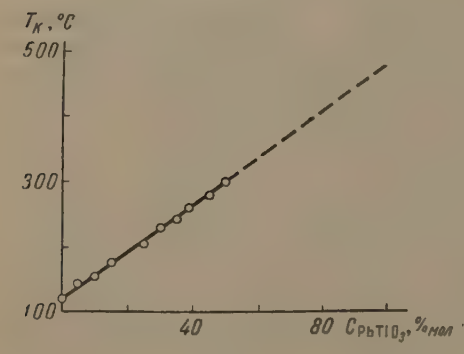


Рис. 4

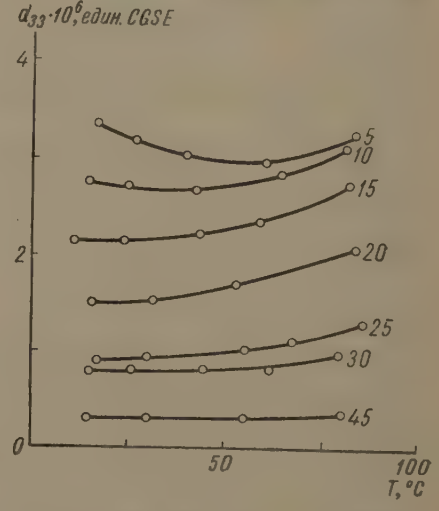


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость температуры Кюри от концентрации $PbTiO_3$ в твердом растворе

Рис. 5. Зависимость пьезомодуля d_{33} от температуры при различных концентрациях $PbTiO_3$ (указаны в молярных процентах у кривых)

твердых растворов (Ba — Pb)TiO_3 в зависимости от содержания $PbTiO_3$. Как видно из рис. 4, наблюдается линейная зависимость между молярной концентрацией $PbTiO_3$ и температурой Кюри твердых растворов, содержащих до 50% $PbTiO_3$. Экстраполяция этой прямой на значение 100% $PbTiO_3$ дает температуру Кюри чистого титаната свинца $\sim$ 490°, близкую к известной по литературным данным. С увеличением концентрации $PbTiO_3$ величины постоянной Кюри — Вейсса как до $(1{,}5 \div 1{,}9 \cdot 10^4$ °0), так и после точки Кюри $(10{,}5 \div 16{,}5 \cdot 10^4$ °C) остаются почти неизменными; при этом в первом случае эта постоянная меньше, чем во втором.

Все твердые растворы в данной системе при комнатной температуре (20°) имеют удельное объемное сопротивление одного порядка — $\sim 10^{12}$ Ω см; при 200° — $\sim 10^8$ Ω·см. От напряженности электрического поля (до $E = 8$ kV см$^{-1}$) удельное объемное сопротивление твердых растворов (Ba — Pb)TiO_3 при комнатной температуре практически не зависит.

Большой практический интерес представляют пьезоэлектрические свойства твердых растворов системы (Ba — Pb)TiO_3. В следующей таблице приведены значения пьезомодуля различных твердых растворов, измеренные статическим методом при комнатной температуре через 5 дней после поляризации.

$PbTiO_3$, % мол	Значения пьезомодуля d_{33}, един. CGSE			
	$T = 20$° C		$T = 110$—120° C	
	$E = 25$ kV см$^{-1}$		$E = 15$ kV см$^{-1}$	
5	3,5		2,85	3,7
10	2,7		1;8	3,35
15	2,3		1,5	2,40
20	1,65		1,27	1,9
25	1,4		1,5	—
30	1,5		1,05	—
35	1,44		1,26	—
40	1,2		0,97	—
45	0,9		0,75	—
50	0,57		0,4	—

Как видно из таблицы, поляризация твердых растворов при повышенных температурах несколько повышает пьезомодуль даже по сравнению с поляризацией при 25 kV см$^{-1}$, аналогично тому, как это наблюдается для титаната бария [8].

Зависимость пьезомодуля d_{33} твердых растворов от температуры в диапазоне 15÷90° приведена на рис. 5, из которого видно, что все исследованные твердые растворы, за исключением состава $95BaTiO_3 \cdot 5PbTiO_3$, дают некоторое возрастание пьезомодуля с увеличением температуры. С увеличением содержания $PbTiO_3$ зависимость $d_{33} = f(T)$ становится все более пологой; у состава $55BaTiO_3 \cdot 45PbTiO_3$ d_{33} почти не зависит от температуры.

С практической точки зрения представляется наиболее целесообразным использовать составы с содержанием 10—15%$_{мол}$ $PbTiO_3$, которые при достаточно большом пьезомодуле d_{33} и высокой температуре Кюри обладают слабой зависимостью d_{33} от температуры. В случае необходимости применения твердых растворов при высоких температурах и при условии, что величина пьезомодуля несущественна, целесообразно использовать твердые растворы с высоким содержанием титаната свинца.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Б. М. Вулу за постоянный интерес к работе и ценные советы и указания.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Nomura S., Sawada S., J. Phys. Soc. Japan, 6, 36 (1951).
2. Shirane J., Suzuki K., J. Phys. Soc. Japan, 6, 274 (1951).
3. Рой Н. А., Акуст. ж., 2, 62 (1956).
4. Мыльникова И. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 423 (1957).
5. Смоленский Г. А., Ж. техн. физ., 20, 137 (1951); Докл. АН СССР, *5*, 985 (1952).
6. Roberts S., J. Amer. Ceram. Soc., 38, 63 (1951).
7. Jaffe B., Roth R. S., Marzullo S., J. Res. NBS, 55, *5*, 239 (1955).
8. Богданов С. В., Вул Б. М., Разбаш Р. Я., Ж. техн. физ., 26 958 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

С. В. БОГДАНОВ, Г. М. КОВАЛЕНКО, Р. Я. РАЗБАШ и А. И. ЧЕРЕПАНОВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $BaTiO_3$— $PbTiO_3$— $BaSnO_3$

Твердые растворы $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ и $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ изучены достаточно подробно [1—12]. Поэтому представляло интерес исследовать диэлектрические свойства поликристаллических твердых растворов тройной системы $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ — $BaSnO_3$.

Нами были изучены некоторые диэлектрические свойства образцов, имевших следующий состав:

$$95BaTiO_3 + 5PbTiO_3 + n\,BaSnO_3;$$
$$90BaTiO_3 + 10PbTiO_3 + n\,BaSnO_3;$$
$$85BaTiO_3 + 15PbTiO_3 + n\,BaSnO_3;$$
$$80BaTiO_3 + 20PbTiO_3 + n\,BaSnO_3;$$
$$75BaTiO_3 + 25PbTiO_3 + n\,BaSnO_3,$$

где n — содержание $BaSnO_3$ — было 2,5; 5; 10 и 15%$_{мол}$ сверх суммы ($BaTiO_3$ + $PbTiO_3$), принятой за 100%. Образцы изготовлялись из исходных компонент $BaCO_3$, $PbCO_3$, TiO_2 и SnO_2.

Экспериментальные результаты

Как и ожидалось, температура Кюри исследованных составов с увеличением содержания $PbTiO_3$ (при неизменном содержании $BaSnO_3$) смещается в сторону более высоких температур, а с увеличением содержания $BaSnO_3$ (при неизменном содержании $PbTiO_3$) в сторону более низких. Зависимость точки Кюри от состава для исследованных твердых растворов приведена на рис. 1. В первом приближении ее можно выразить эмпирической формулой

$$T_К = [120 + am - bn]^\circ C, \qquad (1)$$

где m — содержание $PbTiO_3$ (%$_{мол}$); n — содержание $BaSnO_3$ (%$_{мол}$); $a \approx 3{,}8$ и $b \approx 5{,}4$ — эмпирические коэффициенты.

Иначе говоря влияние $PbTiO_3$ и $BaSnO_3$ в первом приближении можно считать аддитивным. Однако при значительном содержании $PbTiO_3$ и $BaSnO_3$ (20÷25% $PbTiO_3$, 10÷15% $BaSnO_3$) наблюдается некоторое отклонение от этой закономерности: температура Кюри оказывается ниже, чем это следует из соотношений (1).

Зависимость диэлектрической проницаемости некоторых из этих составов от температуры приведена на рис. 2, 3 и 4.

Спонтанная поляризация, остаточная поляризация и коэрцитивная сила исследованных образцов твердых растворов, измеренные осциллографическим методом на частоте 50 Hz при комнатной температуре, приведены в таблице.

Нелинейность диэлектрической проницаемости исследованных образцов оценивалась по зависимости их реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля.

Зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости при комнатной температуре от напряженности постоянного поля для некоторых составов, содержащих 15% $BaSnO_3$, приведена на рис. 5. Удельная нелинейность $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\cdot\frac{1}{E}$ (при $E_{=}\approx 2{,}5$ kV см$^{-1}$) оказалась наибольшей для состава $90BaTiO_3 + 10PbTiO_3 + 15BaSnO_3$. Она равна $\sim 10^{-4}$ см V^{-1}.

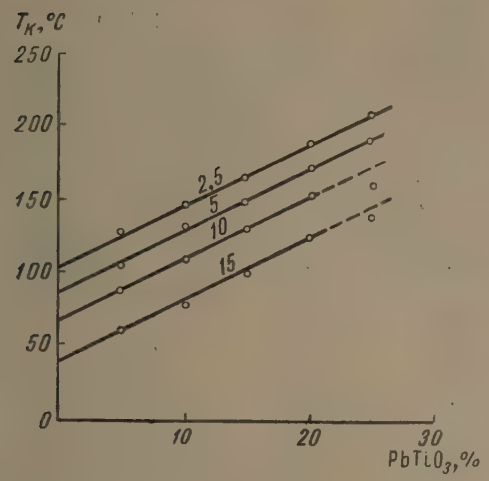


Рис. 1

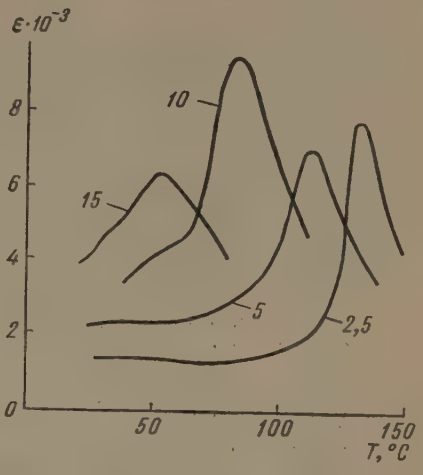


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры Кюри от состава для твердых ратсворов $BaTiO_3$—$PbTiO_3$— $BaSnO_3$ при различном процентном содержании $BaSnO_3$

Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов $95BaTiO_3 + 5PbTiO_3 + nBaSnO_3$ (n указано у кривых)

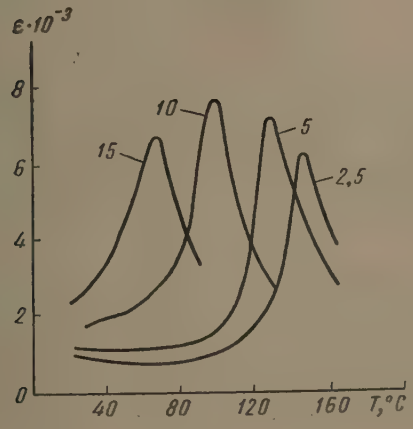


Рис. 3

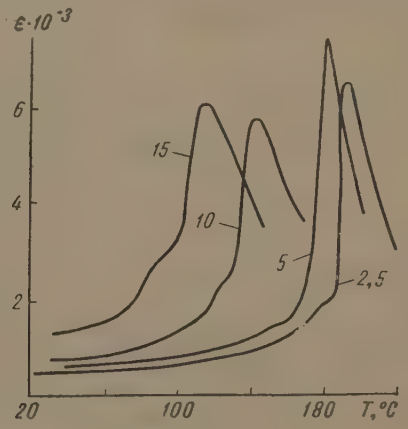


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов $90BaTiO_3 + 10PbTiO_3 + nBaSnO_3$ (n указано у кривых)

Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов $80BaTiO_3 + 20PbTiO_3 + nBaSnO_3$ (n указано у кривых)

Поляризованные образцы всех исследованных твердых растворов обладают пьезоэффектом. Наиболее интересными оказались составы с 5,0% $PbTiO_3$ и 5% и 10% $BaSnO_3$, у которых пьезомодуль d_{33} (измеренный статическим методом при $\sigma_{33}\sim 13$ кг см$^{-2}$) в полтора — два раза больше, чем у чистого $BaTiO_3$, и приближается к 10^{-5} един. CGSE.

Спонтанная поляризация $P_с$, остаточная поляризация $P_{ост}$ и коэрцитивная сила $E_к$ твердых растворов тройной системы $BaTiO_3$—$PbTiO_3$—$BaSnO_3$

Состав	$P_с \cdot 10^{-6}$, кул см$^{-2}$	$P_{ост} \cdot 10^{-6}$, кул см$^{-2}$	$E_к$, kV см$^{-1}$
$BaTiO_3$	5,0	4,2	2,3
$95BaTiO_3 + 5PbTiO_3 + 2{,}5BaSnO_3$	~5,6	5,6	3,0
$95BaTiO_3 + 5PbTiO_3 + 5BaSnO_3$	6,6	6,0	2,0
$95BaTiO_3 + 5PbTiO_3 + 10BaSnO_3$	5,7	3,0	1,2
$95BaTiO_3 + 5PbTiO_3 + 15BaSnO_3$	4,0	1,3	0,8
$90BaTiO_3 + 10PbTiO_3 + 2{,}5BaSnO_3$	6,2	6,0	3,7
$90BaTiO_3 + 10PbTiO_3 + 5BaSnO_3$	~6,8	6,8	2,8
$90BaTiO_3 + 10PbTiO_3 + 10BaSnO_3$	5,4	4,0	1,5
$90BaTiO_3 + 10PbTiO_3 + 10BaSnO_3$	3,7	2,3	0,9
$85BaTiO_3 + 15PbTiO_3 + 2{,}5BaSnO_3$	~7,6	7,6	4,5
$85BaTiO_3 + 15PbTiO_3 + 5BaSnO_3$	~7,2	7,2	4,0
$85BaTiO_3 + 15PbTiO_3 + 10BaSnO_3$	5,0	4,0	1,9
$85BaTiO_3 + 15PbTiO_3 + 15BaSnO_3$	3,8	2,0	1,1
$80BaTiO_3 + 20PbTiO_3 + 2{,}5BaSnO_3$	~10	10	7,0
$80BaTiO_3 + 20PbTiO_3 + 5BaSnO_3$	~10	10	6,0
$80BaTiO_3 + 20PbTiO_3 + 10BaSnO_3$	8,7	8,0	5,4
$80BaTiO_3 + 20PbTiO_3 + 15BaSnO_3$	7,3	6,0	3,5
$75BaTiO_3 + 25PbTiO_3 + 2{,}5BaSnO_3$	~7,6	7,6	7,0
$75BaTiO_3 + 25PbTiO_3 + 5BaSnO_3$	7,5	6,6	7,2
$75BaTiO_3 + 25PbTiO_3 + 10BaSnO_3$	7,2	6,0	6,0
$75BaTiO_3 + 25PbTiO_3 + 15BaSnO_3$	6,6	5,0	5,0

Обсуждение результатов

Из приведенных данных видно, что у исследованных твердых растворов влияние $PbTiO_3$ и $BaSnO_3$ при небольшом их содержании в первом приближении аддитивно. Однако при значительном содержании $PbTiO_3$ (20÷÷25%) указанная аддитивность нарушается. Эти отступления можно объяснить двумя причинами: во-первых, при значительном содержании $PbCO_3$ в исходной шихте возможно некоторое улетучивание свинца, что вызывает уменьшение

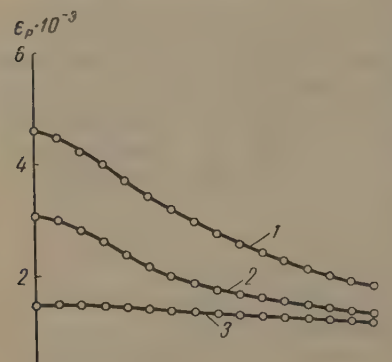


Рис. 5. Зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного поля при комнатной температуре для некоторых твердых растворов ($E_{=} \sim 2{,}5 \div 15$ kV см$^{-1}$, $E_{\sim} \approx 20$ V см$^{-1}$): *1* — $95BaTiO_3 + 5PbTiO_3 + 15BaSnO_3$; *2* — $90BaTiO_3 + 10PbTiO_3 + 15BaSnO_3$; *3* — $80BaTiO_3 + 20PbTiO_3 + 15BaSnO_3$

реального содержания $PbTiO_3$ по сравнению с расчетным; во-вторых, возможно, что в процессе синтеза, кроме $PbTiO_3$, образуется некоторое другое соединение свинца. Таким соединением может быть соединение, отвечающее составу «$PbSnO_3$» [13—15], влияние которого на диэлектрические свойства твердых растворов в некоторой степени эквивалентно влиянию $BaSnO_3$ [6]. Можно думать, что количество образующегося «$PbSnO_3$» пропорционально содержанию $PbCO_3$ и SnO_2 в исходной шихте, т. е. при относительно небольшом содержании любого из этих компонентов количество образовавшегося «$PbSnO_3$» будет мало, его влияние будет невелико, и отступление от аддитивности будет незначительным.

Для составов, содержащих 5 и 10% $PbTiO_3$ добавка 5% $BaSnO_3$ приводит к увеличению спонтанной и остаточной поляризации по сравнению с другими составами с тем же содержанием $PbTiO_3$. Этот эффект можно объяснить, если учесть, что спонтанная поляризация поликристаллических образцов P_c зависит от двух факторов: во-первых, от величины спонтанной поляризации самих доменов (P_s) микрокристаллов, образующих поликристаллический образец, и, во-вторых, от степени ориентации ее электрическим полем. Увеличение содержания $BaSnO_3$ в твердых растворах, с одной стороны, приводит к уменьшению спонтанной поляризации самих доменов; с другой стороны, уменьшая объемную электрострикцию доменов, — облегчает ее ориентацию электрическим полем (увеличивается число 90°-ных ориентаций). Вероятно, для указанных составов второй эффект является преобладающим. Дальнейшее увеличение $BaSnO_3$ приводит к такому снижению спонтанной поляризации отдельных доменов, что оно уже оказывается преобладающим, и результирующая поляризация поликристаллического образца уменьшается.

Для составов

$$95BaTiO_3 + 5PbTiO_3 + 2{,}5BaSnO_3,$$
$$95BaTiO_3 + 5PbTiO_3 + 5BaSnO_3$$

и

$$90BaTiO_3 + 10PbTiO_3 + 5BaSnO_3,$$

наблюдается некоторое увеличение спонтанной и остаточной поляризации (по сравнению с чистым $BaTiO_3$) при почти неизменной коэрцитивной силе. Эти же составы дают хорошо сформированную петлю гистерезиса с удовлетворительной прямоугольность о при сравнительно небольших напряженностях внешнего поля: ¦ 6; 5 и 5,6 kV $см^{-1}$ соответственно.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Jonker F. H., van Santen J. H., Chem. Weekblad, **43**, 672 (1947).
2. Смоленский Г. А., Ж. техн. физ., **20**, 137 (1950).
3. Shirane G., Suzuki K., J. Phys. Soc. Japan, **6**, 274 (1951).
4. Suzuki K., J. Phys. Soc. Japan, **6**, 340 (1951).
5. Рой Н. А., Акуст. ж., **2**, 62 (1956).
6. Мыльникова И. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 423 (1957).
7. Смоленский Г. А., Карамышев М. А., Розгачев К. И., Докл. АН СССР, **79**, 53 (1951).
8. Dungan R. H., Kane D. F., Bickford L. R., J. Amer. Ceram. Soc., **35**, 318 (1952).
9. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Докл. АН СССР, **96**, 53 (1954).
10. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Ж. техн. физ., **24**, 1375 (1954).
11. Смоленский Г. А., Ж. неорган. химии, **1**, 1402 (1956).
12. Боков В. А., Ж. техн. физ., **27**, 1784 (1957).
13. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 178 (1956).
14. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Ж. физ. химии, **30**, 1324 (1956).
15. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Шендрик Т. Н., Кристаллография, **1**, 657 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. А. ИСУПОВ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ТАНТАЛАТА НАТРИЯ В НИОБАТЕ НАТРИЯ

До недавнего времени существовало убеждение, что ниобат натрия является антисегнетоэлектриком. Однако недавно Кросс и Никольсон высказали предположение, что в элементарных ячейках ниобата натрия при низкой температуре имеются как антипараллельные, так и параллельные смещения ионов [1, 2]. Такое состояние они называют ферриэлектрическим. Рентгенографические доказательства ферриэлектрического состояния $NaNbO_3$ отсутствуют.

Недостаточно ясна также природа высокотемпературных фазовых переходов в $NaNbO_3$ вблизи 500 и 640° [3, 4]. ε монокристаллов $NaNbO_3$ (рис. 1) проходит через острый и высокий максимум при 320—350°. При 468—518° наблюдается незначительный скачок ε, а при 638° нет даже скачка ε, хотя имеется скачок ТКε. В твердых растворах $(Na, K)NbO_3$ высокотемпературные переходы при постепенном замещении ионов натрия ионами калия смещаются в область более низких температур [3].

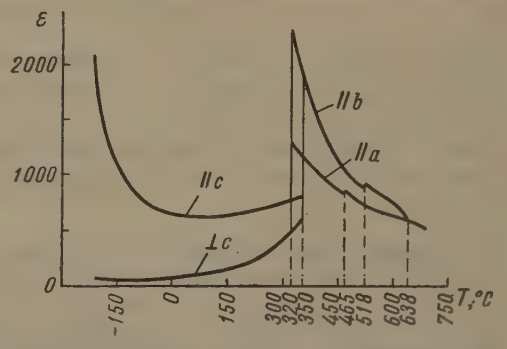


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллов ниобата натрия (по Кроссу и Никольсону [1])

Это позволило нам на Совещании по сегнетоэлектричеству в июне 1956 г. [5] высказать мнение, что точка Кюри ниобата натрия соответствует «360°-ному» переходу, а высокотемпературные переходы не связаны с сегнето- или антисегнетоэлектричеством, но аналогичны фазовым переходам в системе $(Ca, Sr)TiO_3$ [6—8] и обусловлены малым радиусом иона натрия. Такую же точку зрения высказала на Совещании Крайник [9].

К подобному мнению пришли также Фрэнкомб и Льюис [10], которые показали, что высокотемпературные фазовые переходы в системах $(Na, K)NbO_3$, $NaNbO_3 — CdNb_2O_6$ и $NaNbO_3 — PbNb_2O_6$ происходят, когда параметры решетки, изменяясь с температурой, становятся равными некоторой величине, приблизительно одинаковой для всех составов рассмотренных ими твердых растворов. Ниже этой температуры цепочки —O—Nb—O— становятся зигзагообразными и происходит «смятие» структуры. Такого рода переходы Фрэнкомб и Льюис называют «переходами смятия». Мы также будем пользоваться этим термином.

В танталате натрия наблюдаются фазовые переходы при 630, 580 и 480°.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых переходов в системе твердых растворов $Na(Nb,Ta)O_3$, путем изучения температурной зависимости диэлектрической поляризации.

Образцы твердых растворов изготавливались по обычной керамической технологии из предварительно синтезированных $NaNbO_3$ и $NaTaO_3$. Температура спекания была 1280—1480° (выдержка при максимальной температуре — 1 час).

Изучение температурной зависимости ε твердых растворов $Na(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ при частоте 500 kHz показало, что ε $NaNbO_3$ проходит через максимум при 365°. Кроме того, у всех образцов $NaNbO_3$ наблюдались небольшие максимумы (или, точнее, перегибы кривой $\varepsilon = f(T)$) при 30—60° и —170°. Такие максимумы отмечались и у некоторых других составов системы. Из рис. 2 видно, что с увеличением x температура максимума ε, соответствующего антисегнетоэлектрическому переходу,

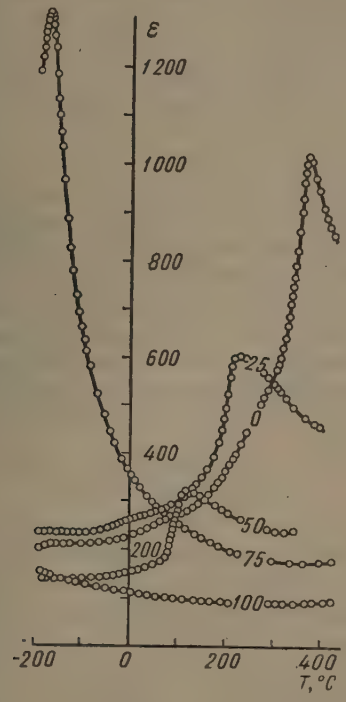


Рис. 2

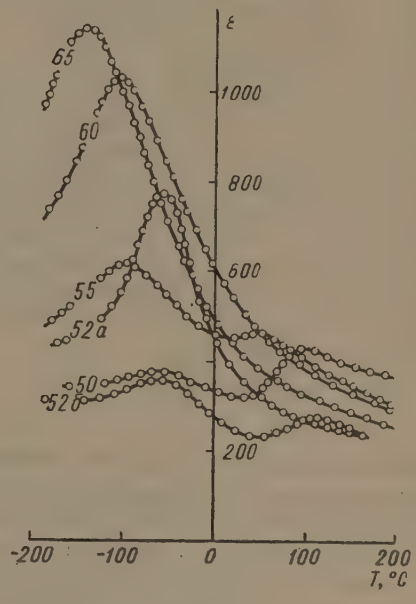


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов твердых растворов Na(Nb, Ta)O_3 при частоте 500kHz (у кривых указано содержание $NaTaO_3$ в молярных процентах)

Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для других концентраций

понижалась, а сам максимум становился все более пологим и низким. Однако при $x = 0{,}75$ пик ε является острым и высоким. ε $NaTaO_3$ слабо возрастает при охлаждении.

Температурная зависимость теплового объемного расширения $NaTaO_3$ в интервале $-180 \div +510°$ не показала никаких аномалий.

У одного из образцов с $x = 0{,}5$ и у образцов с $x = 0{,}55$ на кривой $\varepsilon = f(T)$ наблюдалось два максимума (рис. 3). При $x = 0{,}6$ снова наблюдался только один максимум. Таким образом, при увеличении x первый максимум ε понижается и при $0{,}5 < x < 0{,}6$ исчезает, но «зарождается» и возрастает второй максимум ε. Свойства образцов с x от 0,5 до 0,6 сильно зависят от технологии изготовления: например, температурный ход ε образцов 52 *а* и 52 *б* с $x = 0{,}52$, обожженных соответственно при 1400 и 1440°, резко различен.

Изучение зависимости $P = f(E)$ показало, что при 18 kV $см^{-1}$ петли диэлектрического гистерезиса при 20° отсутствуют у всех составов. Однако при — 196° у всех исследованных составов, кроме $NaTaO_3$, при $E \approx 40$ kV см наблюдались петли гистерезиса. У составов с $x > 0{,}5$ петли гистерезиса наблюдаются только при температурах, меньших температуры второго максимума ε (низкотемпературного максимума). Спонтан-

ная поляризация составов с $0{,}52 < x < 0{,}65$ при —170° была от 1,45 до 1,8 мккул $см^{-2}$.

На основании изучения диэлектрической поляризации и литературных данных была построена ориентировочная фазовая диаграмма (рис. 4). На диаграмме нанесены также точки слабых максимумов ε, которые наблюдались для тех или иных образцов ряда составов (крестики и квадраты).

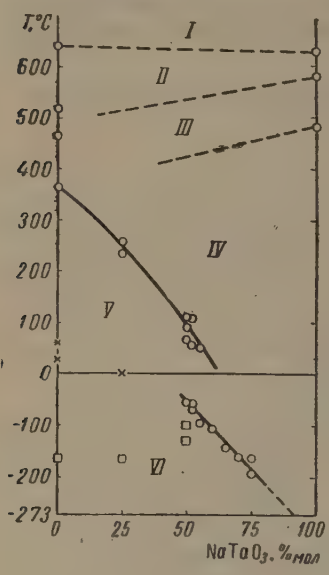


Рис. 4. Ориентировочная фазовая диаграмма твердых растворов Na(Nb, Ta)O_3 по данным диэлектрических измерений и по литературным данным: *I* — параэлектрическое состояние (кубическая симметрия), *II* — *Q*-электрическое состояние (тетрагональная симметрия), *III* — *Q*-электрическое состояние (псевдотетрагональная (орторомбическая) симметрия), *IV* — квазиферриэлектрическое состояние (орторомбическая симметрия), *V* — антисегнетоэлектрическое состояние (орторомбическая симметрия), *VI* — ферриэлектрическое состояние

Прежде чем перейти к обсуждению результатов эксперимента, рассмотрим более подробно фазовые переходы смятия. Мы считаем, что сегнето-, антисегнето- и ферриэлектрические переходы (будем называть их *S*-электрическими) вызываются силами диполь-дипольного взаимодействия, а фазовые переходы смятия вызваны силами близкодействия. По-видимому, следует допустить, что в результате фазовых переходов смятия могут образовываться структуры, в которых: 1) моменты соседних примитивных элементарных ячеек расположены антипараллельно и компенсируют друг друга; 2) моменты примитивных ячеек параллельны (направлены в одну и ту же сторону); 3) моменты примитивных ячеек имеют параллельные и антипараллельные составляющие. Назовем эти состояния соответственно — квазиантисегнето-, квазисегнето- и квазиферриэлектрическим состояниями (будем называть их *Q*-электрическими). В отличие от *S*-электрических переходов, *Q*-электрические фазовые переходы не сопровождаются острыми и высокими максимумами диэлектрической проницаемости, но могут сопровождаться скачками ε или ТКε. Для переходов смятия в твердых растворах (A, A′)BO_3 характерно повышение температуры перехода при замене иона A на меньший ион A′.

Высокотемпературные фазовые переходы в ниобате и танталате натрия из кубической в тетрагональную симметрию наблюдаются практически при одной и той же температуре. Различие температур Кюри у ниобатов и танталатов калия (или свинца), напротив, очень значительно. Поэтому малое различие в температурах упомянутых фазовых переходов в ниобате и танталате натрия (при учете почти одинаковых ионных радиусов ниобия и тантала) хорошо объясняется в предположении, что эти переходы близки к переходам смятия. То же можно сказать о фазовом превращении из тетрагональной в псевдотетрагональную (орторомбическую) симметрию, наблюдающемся у ниобата и танталата натрия при ~ 500 и 580° соответственно, и о переходе при 480° у $NaTaO_3$.

Поскольку в танталате натрия при комнатной температуре наблюдаются и антипараллельные, и параллельные смещения ионов [11], то танталат натрия ниже 480° является квазиферриэлектриком.

Из фазовой диаграммы следует, что если $NaTaO_3$ и является антисегнетоэлектриком, то только при очень низких температурах.

Наличие петли диэлектрического гистерезиса у всех исследованных составов, включая $NaNbO_3$ (кроме $NaTaO_3$), при —190° заставляет предположить у всех этих составов при низких температурах наличие спонтанно поляризованной фазы, возможно, ферриэлектрической (что согласуется с выводами Кросса и Никольсона).

Исчезновение максимума ε, соответствующего антисегнетоэлектрическому переходу, и рост низкотемпературного максимума ε можно объяснять существованием узкого интервала нерастворимости при $0{,}5 < x < 0{,}6$ или наличием дефектной структуры в связи с тем, что температура обжига, возможно, недостаточно высока. (Наличием дефектной структуры Новосильцев и Ходаков объясняют отсутствие максимума ε при 120° в монокристаллах титаната бария, выращенных при относительно низких температурах [12]). Однако и тот, и другой путь объяснения вызывают определенные сомнения: наличие интервала нерастворимости мало вероятно, а аналогичное исчезновение антисегнетоэлектрического максимума и «зарождение» ферриэлектрического в твердых растворах $NaNbO_3 - CaNb_2O_6$ и $NaNbO_3 - CaTiO_3$, обнаруженное Крайник [13], делает сомнительным второй путь объяснения, поскольку в обеих этих системах компоненты являются менее тугоплавкими, в связи с чем температуру обжига образцов этих систем нельзя считать недостаточной.

Автор пользуется случаем выразить свою признательность Г. А. Смоленскому за руководство работой и А. И. Аграновской за помощь в изготовлении образцов.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Cross L. E., Nicholson B. J., Phil. Mag., 46, № 376, 453 (1955).
2. Cross L. E., Phil. Mag., 1, № 1, 76 (1956).
3. Shirane G., Newnham R., Pepinsky R., Phys. Rev., 96, 531 (1954).
4. Francombe M. H., Acta Crystallogr., 9, 256 (1956).
5. Исупов В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 402 (1957).
6. Gränicher H., Jakits O., Nuovo Cimento, № 3, 480 (1954).
7. McQuarri, J. Amer. Cer. Soc., 38, 444 (1955).
8. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И. и Шолохова Е. Д., Ж. техн. физ., 27, 2528 (1957).
9. Крайник Н. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 411 (1957).
10. Francombe M. H., Lewis B., J. Electronics, 2, 387 (1957).
11. Kay H. F. Miles J. L., Acta Crystallogr., 10, 213 (1957).
12. Новосильцев Н. С. и Ходаков А. Л., Докл. АН СССР, 85, 1263 (1952).
13. Крайник Н. И., см. настоящий номер журнала, стр. 1492.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Г. М. КОВАЛЕНКО, С. В. БОГДАНОВ и А. М. ЧЕРЕПАНОВ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ Fe_2O_3, SrO, SnO_2, ZrO_2 и $BaSnO_3$ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕТЛИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $BaTiO_3$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BaTiO_3 - PbTiO_3$

В данной работе была сделана попытка выяснить влияние некоторых примесей на характеристики петли диэлектрического гистерезиса как чистого поликристаллического $BaTiO_3$, так и некоторых твердых растворов $BaTiO_3 \cdot PbTiO_3$. Из литературы [1—8] известно, что даже небольшие добавки новых компонент значительно изменяют свойства основного сегнетоэлектрического материала.

В качестве основных материалов были взяты титанат бария и шесть его твердых растворов с титанатом свинца при содержании последнего до 30% $_{мол}$. В качестве добавок вводились Fe_2O_3, SrO, SnO_2 и ZrO_2 в количествах до 3%$_{вес}$ сверх основного состава. При этом SnO_2 вводили как в виде окисла, так и в виде станната бария. В последнем случае добавки $BaSnO_3$ составляли 2,5 и 5%$_{мол}$ сверх основного состава. Данные о 47 составах, подвергнутых испытаниям, приводятся в табл. 1.

Методика получения образцов в основном не отличалась от методики получения титаната бария, при этом обжиг свинецсодержащих составов

Таблица 1

Составы изученных материалов

№ группы	Основа, %$_{мол}$		Примеси (%$_{вес}$) сверх 100%			
	$BaTiO_3$	$PbTiO_3$	Fe_2O_3	SrO	SnO_2	ZrO_2
1	100	0	0,1	—	—	—
			—	1; 2; 3	—	—
2	95	5	—	2; 3	—	—
			—	—	2; 3	—
			—	—	—	2; 3
3	90	10	0,1; 0,2	—	—	—
			—	2; 3	—	—
			—	—	2; 3	—
			—	—	—	2; 3
4	85	15	—	2; 3	—	—
			—	—	2; 3	—
			—	—	—	2; 3
5	80	20	0,1; 0,2	—	—	—
			—	2; 3	—	—
			—	—	2; 3	—
			—	—	—	2; 3
6	75	25	—	3	—	—
			—	—	1; 2; 3	—
			—	—	—	2; 3
7	70	30	—	1	—	—
			—	—	1	—

Таблица 2

Зависимости спонтанной (P_c), остаточной (P_o) поляризации, коэрцитивной силы (к) и коэффициента прямоугольности петли диэлектрического гистерезиса (P_o/P_{max}) от процента содержания примесей Fe_2O_3, SrO, SnO_2 и ZrO_2 к семи основным составам

Основные составы	Параметры петли диэлектрического гистерезиса	Характеристики для основных составов	Примеси, %								
			Fe_2O_3		SrO			SnO_2		ZrO_2	
			0,1	0,2	1,0	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0
$BaTiO_3$	$P_c \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	5,0	5,0	—	6,8	4,0	2,2	—	—	—	—
	$P_o \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	4,2	4,0	—	6,0	3,0	1,8	—	—	—	—
	$E_к$, kV см$^{-1}$	2,3	1,9	—	1,6	1,7	1,4	—	—	—	—
	P_o/P_{max}	0,50	0,70	—	0,65	0,50	0,50	—	—	—	—
95% $BaTiO_3$+ +5% $PbTiO_3$	$P_c \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	10,0	—	—	—	6,8	5,3	6,9	6,0	5,7	5,7
	$P_o \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	9,0	—	—	—	6,0	4,3	6,3	5,6	5,0	5,0
	$E_к$, kV см$^{-1}$	2,8	—	—	—	1,6	1,8	2,7	1,8	2,7	1,4
	P_o/P_{max}	0,76	—	—	—	0,75	0,60	0,70	0,73	0,65	0,70
90% $BaTiO_3$+ +10% $PbTiO_3$	$P_c \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	5,4	7,4	6,0	—	9,0	6,7	8,3	4,8	8,0	6,1
	$P_o \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	5,0	6,5	5,4	—	7,0	5,6	7,7	4,4	6,7	5,6
	$E_к$, kV см$^{-1}$	7,4	3,7	5,1	—	1,6	1,5	3,5	3,7	3,7	3,7
	P_o/P_{max}	0,77	0,75	0,77	—	0,65	0,63	0,73	0,70	0,72	0,75
85% $BaTiO_3$+ +15% $PbTiO_3$	$P_c \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	9,2	—	—	—	6,8	6,2	8,0	7,0	8,5	7,0
	$P_o \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	9,0	—	—	—	6,2	4,9	7,7	6,8	7,8	6,2
	$E_к$, kV см$^{-1}$	8,1	—	—	—	2,4	2,4	4,5	4,3	6,2	4,7
	P_o/P_{max}	0,80	—	—	—	0,74	0,56	0,79	0,83	0,81	0,70
80% $BaTiO_3$+ +20% $PbTiO_3$	$P_c \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	7,6	10,3	9,6	—	8,6	7,3	8,0	5,8	6,0	5,8
	$P_o \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	7,0	8,4	8,0	—	7,4	5,8	7,0	4,4	5,5	5,3
	$E_к$, kV см$^{-1}$	10,0	7,4	8,8	—	4,2	2,5	7,2	2,4	7,0	6,8
	P_o/P_{max}	0,83	0,78	0,87	—	0,74	0,67	0,74	0,53	0,74	0,68
75% $BaTiO_3$+ +25% $PbTiO_3$	$P_c \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	7,0	—	—	—	—	6,7	8,6	7,3	8,8	8,7
	$P_o \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	6,8	—	—	—	—	6,5	8,3	6,8	8,6	7,6
	$E_к$, kV см$^{-1}$	9,0	—	—	—	—	3,2	7,0	7,6	9,0	9,2
	P_o/P_{max}	0,90	—	—	—	—	0,80	0,78	0,75	0,86	0,74
70% $BaTiO_3$+ +30% $PbTiO_3$	$P_c \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	10,7	—	—	7,6	—	—	8,0	—	—	—
	$P_o \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	10,0	—	—	7,2	—	—	7,6	—	—	—
	$E_к$, kV см$^{-1}$	12,0	—	—	10,0	—	—	10,0	—	—	—
	P_o/P_{max}	0,80	—	—	0,80	—	—	0,80	—	—	—

был выполнен в условиях, предотвращающих улетучивание окиси свинца. Температура спекания некоторых составов, особенно с $BaSnO_3$, доходила до 1550°.

Для всех исследованных образцов были сняты петли диэлектрического гистерезиса при комнатной температуре (20°) и путем простых вычислений были найдены их основные характеристики: спонтанная поляризация P_c, остаточная поляризация P_o, коэрцитивная сила $E_к$ и отношение P_o/P_{max} — остаточной поляризации к максимальной (табл. 2).

Среди исследованных составов имеются такие, у которых некоторые характеристики петель диэлектрического гистерезиса значительно отличаются от аналогичных характеристик исходного материала. В табл. 3 приведены данные для нескольких таких составов (средние из 3—4 измерений на образцах различных партий). Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что применение примесей может быть использовано как средство воздействия на параметры петли диэлектрического гистерезиса. Например, добавка 3%вес SrO к твердому раствору 75% $BaTiO_3$ + 25% $PbTiO_3$ почти не изменяет величин P_c, P_o и прямоугольности петли основного материала, но в то же время снижает почти в три раза величину напряженности коэрцитивной силы и больше чем в два раза — напряженность электрического поля, необходимую для получения насыщения.

Таблица 3

Влияние примесей SrO и $BaSnO_3$ на параметры петли диэлектрического гистерезиса и напряженность электрического поля, необходимого для получения петли с насыщением

Основа, %мол		Примеси (%вес) сверх 100%		Характеристики петли диэлектрического гистерезиса и E, kV см$^{-1}$				
$BaTiO_3$	$PbTiO_3$	SrO	$BaSnO_3$	$P_c \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	$P_o \cdot 10^6$, кул см$^{-2}$	$E_к$	P_o/P_{max}	E
95	5	0	0	10,0	9,0	3,0	0,76	8,0
95	5	0	2,5	5,6	5,0	2,8	0,82	6,0
95	5	0	5,0	6,6	6,0	2,0	0,83	5,0
90	10	0	0	5,4	5,0	7,4	0,77	16,0
90	10	0	5,0	6,8	6,2	2,8	0,85	5,6
75	25	0	0	7,0	6,8	9,0	0,90	18,0
75	25	3	0	6,7	6,5	3,2	0,80	7,6

Обсуждая механизм действия примесей на характеристики петли диэлектрического гистерезиса, можно предположить, что вводимые нами добавки действуют: а) как плавень, улучшающий спекание материала и повышающий его плотность; б) входят в кристаллическую решетку, частично разрыхляя ее; в) образуя с другими компонентами материала новые химические соединения; и, наконец, г) возможно (как это предполагает Ремейка [1] в отношении Fe_2O_3 в случае монокристаллов) своим присутствием способствуют лучшему росту кристалликов в поликристаллах.

В сообщении Т. Н. Вербицкой было показано влияние небольших добавок на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков, в частности, на диэлектрическую проницаемость и $tg\delta$. Было установлено, что даже примеси, составляющие всего 0,1% от основного состава, могут существенно менять диэлектрические свойства основного материала. По мнению Вербицкой, примеси в больших количествах могут привести к образованию новых химических соединений, в основном же она считает, что примеси действуют как плавни, улучшающие спекание материала.

Не исключая подобного действия примесей, мы допускаем, что имеют место одновременно все их действия, перечисленные выше. Можно ожи-

дать, что улучшение спекания материала (примесь как плавень) должно приводить к увеличению P_c и P_o, но оно не может существенно уменьшать коэрцитивной силы. В то же время во всех рассмотренных нами случаях наблюдается значительное снижение коэрцитивной силы — в некоторых случаях до трех раз. Это показывает, что вводимые примеси действуют не только как плавень. К сожалению, в настоящее время, не представляется возможным дать более детальный разбор механизма влияния примесей на диэлектрические свойства исследованных сегнетоэлектриков.

Выводы

1. Показано, что небольшие добавки Fe_2O_3, SrO, SnO_2, ZrO_2 и $BaSnO_3$ могут служить средством воздействия на основные характеристики петли диэлектрического гистерезиса как $BaTiO_3$, так и твердых растворов $BaTiO_3 + PbTiO_3$.

2. В отдельных случаях примеси значительно снижают напряженность коэрцитивного поля и необходимую напряженность электрического поля, необходимого для получения насыщения, и при этом не изменяют достаточно высоких значений P_c, P_o и прямоугольность петель основного материала.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Remeika I. P., J. Amer. Chem. Soc., 76, 940 (1954).
2. Nishioka A., Sekikava K., Owaki M., J. Phys. Soc. Japan, 11, 180 (1956).
3. Coffeen W. W., Trans. Amer. Inst. El. Engrs, 72, part I. 704 (1953).
4. Rogers F. T., J. Amer. Cer. Soc., 35, 16 (1952).
5. Jaffe B., Roth R., Marzullo S., J. of Research of N. B. Standards, 55, 239 (1955).
6. Plessner K. W., West R., J. Electronics and Control, 4, 51 (1958).
7. Sakudo T., J. Phys. Soc. Japan, 12 1050 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. И. МЕДОВОЙ

НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА РЯДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ (Ba, Sr)(Ti, Sn)O_3

Изучение сегнетоэлектрических свойств твердых растворов на основе титаната бария представляет как практический, так и теоретический интерес, поскольку позволяет расширить наши представления о природе сегнетоэлектричества. Однако до сих пор изучались главным образом сегнетоэлектрические свойства бинарных систем. Сегнетоэлектрические свойства многокомпонентных систем впервые в СССР начали изучаться Мыльниковой [1], которая исследовала систему твердых растворов (Ba, Pb)(Ti, Sn)O_3.

Нами изучается система твердых растворов (Ba, Sr)(Ti, Sn)O_3. Эта система была выбрана для возможного получения материалов с высокой ε и значительными нелинейными свойствами.

Образцы изготавливались по обычной керамической технологии, измерения ε и tg δ проводились на мосте типа МКЕ-2 при частоте 10^4 Hz. Напряжение на образце было не более 4—6V. Диэлектрическая проницаемость в сильных электрических полях определялась по величине емкости образца, которая вычислялась по эффективному току. Потери при этом не учитывались.

1. Исследование зависимости ε и tg δ от температуры в слабых электрических полях

Измерениям были подвергнуты составы, содержащие до 30% титаната стронция. Зависимости ε и tg δ от температуры в слабых электрических полях для указанных составов приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

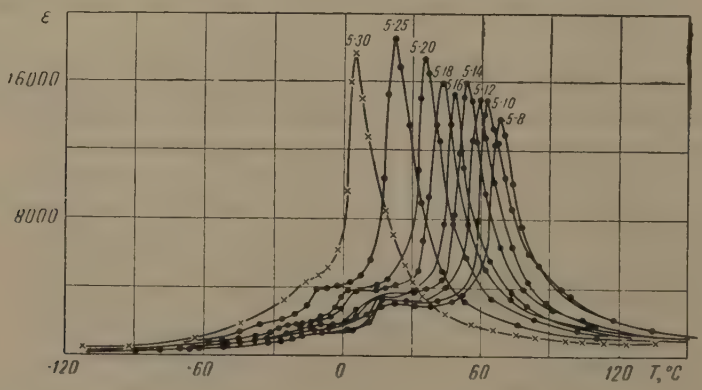


Рис. 1. Зависимость $\varepsilon = f(T)$ в слабых электрических полях для ряда твердых растворов системы (Ba, Sr)(Ti, Sn)O_3. Цифры на кривых — процентное содержание $BaSnO_3$ и $SrTiO_3$, соответственно

Из рис. 1 следует, что имеется область составов, у которой значение ε в области температуры Кюри больше, чем для остальных твердых раство-

ров. В зависимости $\varepsilon = f(T)$ имеются максимумы и перегибы ε, которые соответствуют фазовым переходам. По мере увеличения в исследованных образцах титаната стронция максимумы и перегибы ε сдвигаются в область более низких температур. Низкотемпературные фазовые переходы значительно яснее проявляются на температурной зависимости $\operatorname{tg}\delta$ (рис. 2).

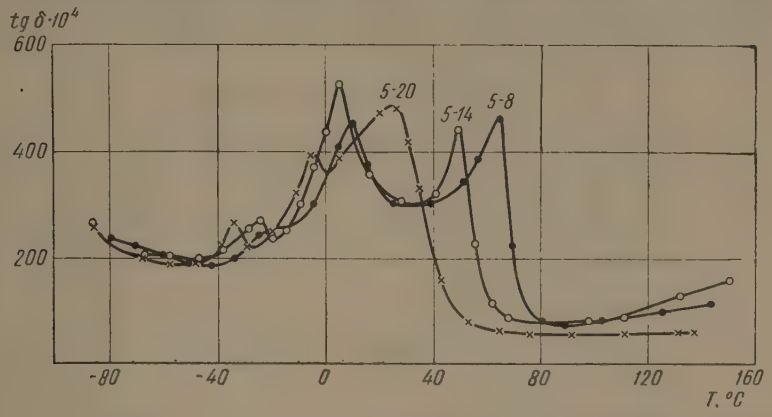


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg}\delta = \varphi(T)$ в слабых электрических полях для некоторых твердых растворов системы (Ba, Sr)(Ti, Sn)O_3

Обнаружено нарастание $\operatorname{tg}\delta$ при температурах —100÷—120°. Это находится в соответствии с работой [2], где показано, что $\operatorname{tg}\delta$ поликристаллического $BaTiO_3$ и его твердых растворов со $SrTiO_3$ проходит через максимум в псевдоромбоэдрической фазе. Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от температуры в слабых полях хорошо согласуется с представлениями, развитыми в работе [3].

На основании значения величин температур фазовых переходов построены зависимости их от процентного содержания $SrTiO_3$, представленные на рис. 3. Из этого рисунка следует, что температуры фазовых переходов удовлетворительно укладываются на соответствующие прямые.

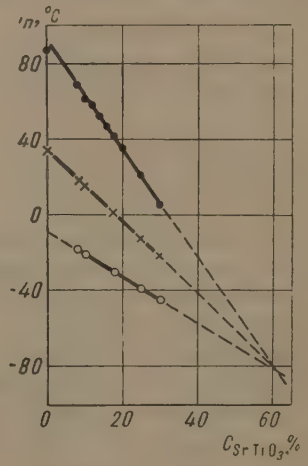


Рис. 3. Зависимость температур фазовых переходов от процентного содержания $SrTiO_3$ при постоянном содержании (5%) $BaSnO_3$ в $BaTiO_3$

Используя зависимости $\varepsilon = f(T)$ и $\operatorname{tg}\delta = f(T)$, можно продолжить линии фазовых переходов до их взаимного пересечения; тогда видно, что при содержании $SrTiO_3$ более 60% возможен один фазовый переход, соответствующий переходу из кубической симметрии в псевдоромбоэдрическую.

Итак, для исследованного ряда твердых растворов характерно сближение линий, соответствующих фазовым переходам. Область составов с наибольшим значением ε соответствует области сближения линий переходов.

Из сравнения данных рис. 1 с исследованной ранее Смоленским и Исуповым [4] системой твердых растворов $Ba(Ti,Sn)O_3$ следует, что исследованные твердые растворы имеют более резкие максимумы ε в области температур Кюри и значительно большие значения ε_{max}.

2. Исследование $\varepsilon = f(T)$ в сильных электрических полях

На рис. 4 приведена температурная зависимость ε при различных $E_{\sim}$ для образца состава 5—12. Для остальных образцов твердых растворов указанные зависимости аналогичны. Из рис. 4 следует, что с увеличением $E_{\sim}$ вначале происходит нарастание, а затем уменьшение ε. Величина поля, при которой наблюдается максимум ε, зависит от температуры.

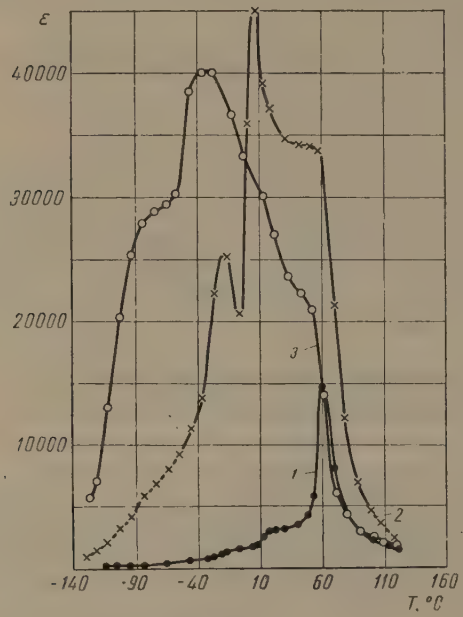


Рис. 4

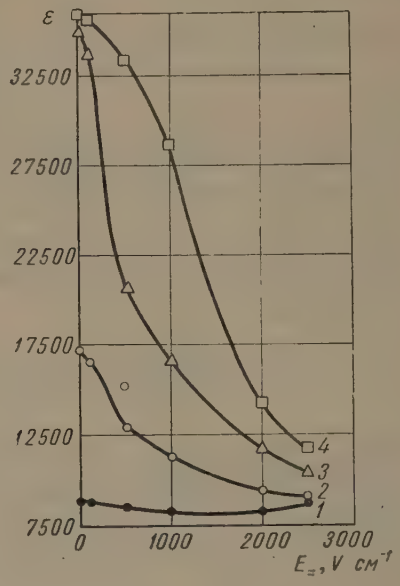


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $\varepsilon = f(T)$ при разных значениях $E_{\sim}$ для образца состава 0,83 $BaTiO_3$—0,05 $BaSnO_3$— 0,12 $SrTiO_3$: *1* — $E_{\sim} = 60$ V см$^{-1}$, *2* — $E_{\sim} = 1250$ V см$^{-1}$, *3* — $E_{\sim} = 2000$ V см$^{-1}$

Рис. 5. Зависимость $\varepsilon = f(E_{=})$ при различных значениях $E_{\sim}$ для образца состава 0,87 $BaTiO_3$ — 0,05 $BaSnO_3$ — 0,08 $SrTiO_3$: *1* — $E_{\sim} = 100$ V см$^{-1}$, *2* — $E_{\sim} = 500$ V см$^{-1}$, *3* — $E_{\sim} = 1000$ V см$^{-1}$, *4* — $E_{\sim} = 2000$ V см$^{-1}$

При величине поля около 1 kV см$^{-1}$ наблюдаются резкие максимумы ε в областях фазовых переходов, связанные с увеличением ориентационной поляризации при переходах в менее симметричные фазы. С ростом поля максимумы сглаживаются благодаря тому, что число ориентирующихся полем доменов будет все в меньшей степени зависеть от температуры. Естественно, что величина электрического поля, при которой ε достигает наибольшего значения, различна для разных фазовых переходов.

3. Исследование зависимости $\varepsilon = f(E_{=})$ при комнатной температуре

Измерениям подвергались образцы твердых растворов, содержащие до 25%$_{мол}$ титаната стронция. На рис. 5 приведены зависимости ε для состава 5—0,8 (зависимости для остальных составов аналогичны).

Из рис. 5 следует, что существует определенное значение переменного электрического поля, при котором происходит наибольшее изменение ε в зависимости от $E_{=}$. Впервые аналогичные зависимости для некоторых твердых растворов системы Ba(Ti, Sn)O_3 были изучены Вербицкой [5].

На основании проведенных исследований может быть вычислен по наибольшему наклону коэффициент электрической нелинейности. Вычисления и эксперимент показывают, что нелинейные свойства составов исследованного ряда твердых растворов очень близки. Это весьма суще-

ственно для их практического применения. Подбирая разные составы, можно из измеренных растворов создавать конденсаторные блоки, обладающие большой емкостью и сглаженной ее температурной зависимостью.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность доктору физико-математических наук Г. А. Смоленскому за обсуждение полученных результатов и большой интерес к работе.

Цитированная литература

1. Мыльникова И. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 473 (1957).
2. Blunt R. F., Lave W. F., Phys. Rev., **76**, 1202 (1949).
3. Боков В. А., Ж. техн. физ., **27**, 1784 (1957).
4. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Ж. техн. физ., **8**, 1375 (1954).
5. Вербицкая Т. Н., Докл. АН СССР, **100**, 29 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. А. ШУВАЛОВ, М. М. КАЧКАЧЕВА, Л. З. РУСАКОВ и И. С. ЖЕЛУДЕВ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ КЕРАМИКИ ИЗ ТИТАНАТА БАРИЯ

Сегнетоэлектрическая керамика приобретает пьезоэлектрические свойства только после поляризации в сильном постоянном поле. Процесс поляризации представляет собой поворот на фиксированные углы в сторону поляризующего поля E векторов спонтанной поляризации (осей Z) доменов, из которых состоят кристаллические зерна керамики. В результате направления осей Z доменов распределяются в некотором угле θ вокруг направления поля E. Предельные значения угла распределения ($\theta_{пред}$) также фиксированы [1]. Обычно производится «горячая поляризация», при которой поле прикладывается к образцу при температурах, близких к точке Кюри. «Холодная поляризация» (при комнатных температурах) требует значительно бóльших полей и времени и, как правило, приводит к меньшим значениям пьезомодулей.

Нами проведены опыты по поляризации и подполяризации керамики из $BaTiO_3$ в ромбической фазе; такая поляризация названа нами низкотемпературной. Эти опыты поставлены в связи с выдвинутым нами предположением о возможности получения при такой поляризации в сравнительно небольших полях повышенных значений пьезомодулей керамики в ромбической и тетрагональной фазах. При этом мы основывались на следующих предпосылках, являющихся развитием работы [1].

I. Для увеличения пьезомодулей керамики без изменения свойств отдельных зерен и влияния их границ и прослоек могут быть только два пути:

1) добиваться того, чтобы при поляризации произошли повороты доменов на наименьшие допустимые углы; тогда уменьшается угол θ, в котором распределены оси Z доменов, а чем меньше θ, тем больше значения пьезомодулей [1]; для этого надо использовать предельные поляризующие поля, увеличивать время поляризации и т. д.

2) при неизменности допустимых углов поворотов доменов (т. е. при неизменном $\theta_{пред}$) добиваться выгодной неравномерности распределения доменов — увеличения плотности распределения доменов вблизи оси Z керамики. Это может быть осуществлено, например, следующим образом.

Пусть поляризованный «горячим» способом образец переводится из тетрагональной в ромбическую фазу. При переходе увеличивается на 45° угол θ (из-за спонтанного поворота осей Z доменов на 45°) и относительная и абсолютная величины пьезомодулей керамики уменьшаются. При переводе назад в тетрагональную фазу произойдет поворот доменов в обратную сторону, и образец вернется практически в начальное состояние. Если же в ромбической фазе приложить к образцу подполяризующее поле в том же направлении, в каком прикладывалось первоначальное поляризующее поле, то произойдет уменьшение угла распределения от θ к $\theta_{пред}$ за счет поворота тех доменов, оси Z которых направлены вне угла $\theta_{пред}$. Теперь после возвращения в тетрагональную фазу образец будет иметь не исходные значения пьезомодулей, а повышенные — из-за благоприятной неравномерности углового распределения доменов (в угле от

$\theta_{пред}$ до ($\theta_{пред} - 45°$) плотность распределения уменьшается, а в угле от нуля до ($\theta_{пред} - 45°$) — увеличивается).

II. В ромбической фазе могут быть реализованы повороты доменов на 60°, кроме 90- и 180-градусных поворотов, возможных и для тетрагональной фазы. Поэтому $\theta_{пред}$ в ромбической фазе меньше, чем в тетрагональной (45° вместо $\sim 56°$); следовательно, в ромбической фазе может быть реализована более высокая относительная величина пьезомодулей. Однако при переводе керамики, поляризованной в ромбической фазе, в тетрагональную пьезомодули уменьшаются из-за увеличения угла θ, обусловленного спонтанным поворотом доменов. Поэтому значения модулей в тетрагональной фазе в итоге оказываются меньшими, чем при поляризации просто в этой фазе, ибо θ оказывается больше $\theta_{пред}$. Если же, поляризовав керамику в ромбической фазе, перевести ее в тетрагональную, не снимая поляризующего поля, то, ввиду повышенной подвижности доменов возле точки перехода, можно предполагать, что это поле помешает увеличению θ сверх $\theta_{пред}$ для тетрагональной фазы и будет благоприятствовать выгодной неравномерности углового распределения доменов.

III. Хотя подвижность доменов при понижении температуры в любой сегнетоэлектрической фазе уменьшается, однако непосредственно после перехода в низкотемпературную фазу она скачкообразно возрастает. Это положение подтверждается работой Видера [2], обнаружившего у *c*- доменных кристаллов $BaTiO_3$ при переходе в ромбическую фазу резкое уменьшение коэрцитивной силы. Работы Бокова [3, 4], выполненные на керамике, также подтверждают уменьшение энергии активации поворота доменов при переходе из тетрагональной в ромбическую фазу.

Таким образом, в ромбической фазе вблизи точки перехода из тетрагональной фазы создаются облегченные условия для поляризации керамики, и следует ожидать, что описанные в разделе I и II поляризация и подполяризация будут требовать сравнительно небольших полей.

Эксперименты и результаты

Исходя из изложенных соображений, мы поставили ряд экспериментов по подполяризации и поляризации керамики $BaTiO_3$ при температурах ниже точки перехода в ромбическую фазу.

Использовались керамические диски $BaTiO_3$ диаметром 36 мм и толщиной 1 мм, изготовленные по обычной методике. Электроды наносились вжиганием. Образцы поляризовались при 115° в течение 1 часа полем 6 kV $см^{-1}$ и затем охлаждались под полем. Оценка поляризации производилась по значениям пьезомодуля d_{31}, который измерялся методом резонанса — антирезонанса [5]. Повторная горячая поляризация с увеличением поля и времени поляризации не дала увеличения d_{31}, поэтому можно считать, что образцы обладали наибольшим значением d_{31}, которое могло быть получено при горячей поляризации. После поляризации образцы были выдержаны в течение 10 дней, после чего были определены значения d_{31} при $T = 28°$, принятые за исходные.

Низкотемпературная подполяризация

Подполяризация образцов проводилась при 0° (т. е. ниже точки перехода на 5—7°) полем 1 kV $мм^{-1}$ в течение часа. Затем образцы нагревались до исходной $T = 28°$ и после недельного старения образцов измерялось значение d_{31} (см. табл. 1). В табл. 1 приведены также результаты подполяризации с нагревом под полем до температур выше точки фазового перехода. Подполяризация в обоих случаях дает увеличение d_{31}, но при нагреве под полем результаты в соответствии с вышесказанным (раздел II) оказались более стабильными и увеличение d_{31} составило в среднем 15%.

Таблица 1

№ образца	Значение d_{31} при 28°, един. CGSE: начальное	Значение d_{31} при 28°, един. CGSE: после подполяризации	Увеличение d_{31}, %	№ образца	Значение d_{31} при 28°, един. CGSE: начальное	Значение d_{31} при 28°, един. CGSE: после подполяризации	Увеличение d_{31}, %
Подполяризация при 0° С с нагревом без поля				Подполяризация при 0°С с нагревом под полем			
15	$1{,}36\cdot10^{-6}$	$1{,}42\cdot10^{-6}$	4	24	$1{,}30\cdot10^{-6}$	$1{,}53\cdot10^{-6}$	17,5
16	1,38	1,50	9	25	1,29	1,47	14
17	1,34	1,56	16	26	1,36	1,53	12,5
18	1,24	1,46	16	27	1,42	1,57	11
19	1,19	1,40	18	28	1,38	1,57	14
20	1,28	1,32	3	29	1,38	1,58	14,5
21	1,25	1,30	4	30	1,36	1,61	18,5

Известно, что скачок коэрцитивной силы на границе тетрагональной и ромбической фаз имеет большой температурный гистерезис [2]. Поэтому нами были проведены опыты по подполяризации образцов при $T = -15°$ С, что заведомо ниже температуры скачка коэрцитивной силы. При этом после наложения поля измерения пьезомодуля проводились каждые

Таблица 2

№ образца	Исходное значение d_{31}, един. CGSE: при 28°	Исходное значение d_{31}, един. CGSE: при −15°	Подполяризация при −15°, значения d_{31}, един. CGSE: через 0,5 час	через 1 час	через 1,5 час	Значение при 28°, един. CGSE после нагрева под полем	Увеличение d_{31}, %
36	$1{,}33\cdot10^{-6}$	$1{,}18\cdot10^{-6}$	$1{,}39\cdot10^{-6}$	$1{,}43\cdot10^{-6}$	$1{,}46\cdot10^{-6}$	$1{,}60\cdot10^{-6}$	20
37	1,31	1,10	1,43	1,42	1,4	1,49	14
40	1,21	1,07	1,34	1,35	1,36	1,49	23
41	1,20	1,01	1,33	1,28	1,35	1,32	10

полчаса для определения оптимального времени подполяризации. Результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что выдержка образцов под полем более 1,5 часа не приводит к дальнейшему увеличению модуля. Сравнение табл. 2 и 1 показывает, что в среднем увеличения значений d_{31}, большего, чем при подполяризации при 0°, не происходит, хотя отдельные образцы показывают больший прирост значения d_{31}. На рисунке приведена типичная зависимость $d_{31} = f(T)$ до и после подполяризации.

Таблица 3

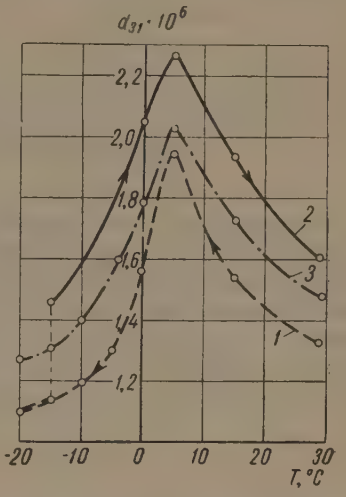
№ образца	Значение d_{31} при 28°, един. CGSE: горячая поляризация	Значение d_{31} при 28°, един. CGSE: поляризация при 0° с нагревом под полем	Увеличение d_{31}, %
8	$1{,}32\cdot10^{-6}$	$1{,}45\cdot10^{-6}$	10
9	1,34	1,65	23
10	1,33	1,48	11
11	1,32	1,37	4
12	1,31	1,55	18

Низкотемпературная поляризация

Образцы после измерения значений d_{31} деполяризовались нагревом до 200°. Затем производилась низкотемпературная поляризация этих образцов в ромбической фазе при $T = 0°$ полем 1,0 kV мм$^{-1}$ в течение 1,5 часа и с нагревом под полем до $\sim 15°$. Результаты приведены в табл. 3, откуда видно, что после перевода поляризованной в ромбической фазе керамики в тетрагональную под полем значения модулей оказываются не только не ниже, чем при горячей поляризации (как было бы при нагреве без поля), но в ряде случаев заметно выше.

Старение

Известно, что старение свойств керамики из $BaTiO_3$ во многом связано с возвратом к прежнему положению доменов, совершивших 90-градусные повороты. Поэтому следовало ожидать повышенного старения образцов. Действительно, старение d_{31} было весьма заметным, особенно у образцов с наибольшим приростом значения d_{31}. Однако у большинства образцов и после длительного старения (3 месяца) осталось превышение над начальным значением d_{31} в среднем на 10%. Типичное изменение d_{31} после старения показано на рисунке.



Температурная зависимость пьезомодуля d_{31}: *1* — до подполяризации, *2* — после подполяризации, *3* — после старения в течение 3 месяцев

Ряд подполяризованных и поляризованных образцов был подвергнут нескольким циклам переменного охлаждения и нагревания с переходом из одной фазы в другую. Значения d_{31} после этого практически не менялись.

Выводы

1. Низкотемпературная подполяризация в ромбической фазе приводит к увеличению значения пьезомодулей керамики в тетрагональной фазе. Подполяризация с нагревом под полем дает прирост d_{31} в среднем на 15%. Несмотря на заметное старение, превышение порядка 10% остается и после него.

2. Нагрев под полем после поляризации в ромбической фазе препятствует уменьшению d_{31} при переходе в тетрагональную фазу.

3. Поляризация в ромбической фазе с нагревом под полем требует меньших полей, чем поляризация при комнатных температурах, и дает значение d_{31}, не меньшее, чем при горячей поляризации, а во многих случаях и большее. Поэтому наряду с горячей может найти применение и низкотемпературная поляризация, особенно когда горячая поляризация (например, из-за высокой проводимости возле точки Кюри) не применима.

Авторы выражают благодарность В. Г. Затевахиной, принимавшей участие в работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
ЦНИЛП Комитета по радиоэлектронике
Совета Министров СССР

Цитированная литература

1. Шувалов Л. А., Кристаллография, 2, 119 (1957).
2. Wieder H. H., J. Appl. Phys., 26, 1479 (1955).
3. Боков В. А., Ж. техн. физ., 27, 1784 (1957).
4. Боков В. А., Ж. техн. физ., 28, 86 (1958).
5. Шувалов Л. А., Кристаллография, 3, 106 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. С. РЕЗ, Е. Г. СМАЖЕВСКАЯ и М. М. КАЧКАЧЕВА

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ДЛЯ РАБОТЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Развитие техники предъявляет все более жесткие требования к повышению верхней границы эксплуатационного интервала температур для электромеханических преобразователей из пьезоэлектрической керамики. Преобразователи, изготовленные из титаната бария, устойчиво работают лишь до температуры порядка $+70°$, при точке Кюри для этого материала $\sim 120°$ [1]. Необходимо было найти и исследовать пьезокерамические материалы с повышенными температурами Кюри.

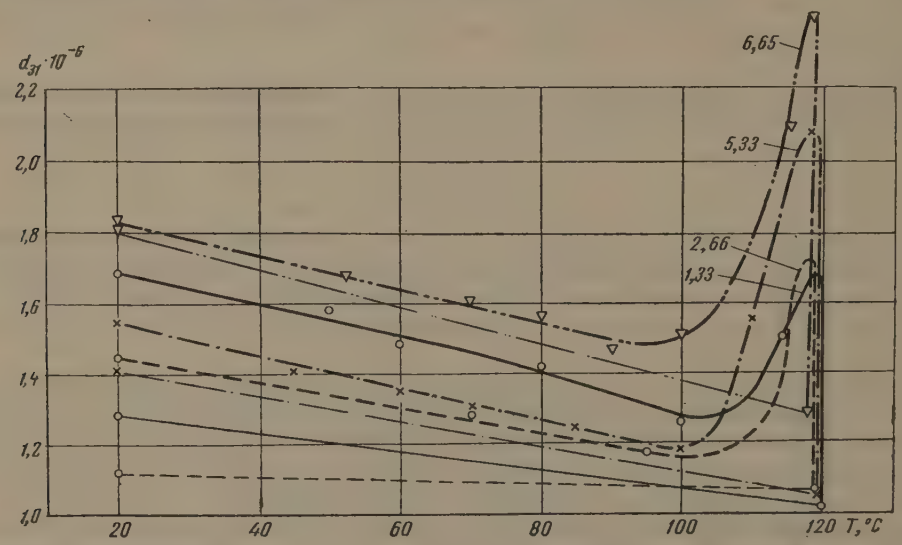


Рис. 1. Зависимость d_{31} от температуры при различных напряжениях подполяризации (указаны в kV $см^{-1}$ у кривых)

Исходя из этого, нами было предпринято получение и исследование свойств следующих веществ:

а) твердых растворов $(Ba,Ca)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$ и $(Ba, Ca, Pb)TiO_3$;

б) твердых растворов $Pb(Ti, Zr)O_3$

в) ниобата свинца и твердых растворов на его основе.

Ниже кратко сообщаются полученные результаты.

А. Исследование работы пьезокерамики из титаната бария при повышенных температурах с подполяризацией показало возможность ее использования до $T \approx 100°$, при подполяризующем напряжении порядка 6 kV $см^{-1}$ (см. рис. 1).

Б. Некоторые результаты исследования твердых растворов $(Ba, Ca)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$ и $(Ba, Ca, Pb)TiO_3$ обобщены на рис. 2 и 3. Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности использования пьезокерамики из указанных составов без подполяризации до рабочих температур

порядка 95—200° (для (Ba, Pb)TiO_3); при использовании же подполяризации вероятно расширение температурного диапазона применимости.

При исследовании твердых растворов (Ba, Pb)TiO_3 и (Ba, Ca, Pb)TiO_3 было установлено улетучивание в процессе обжига значительной части

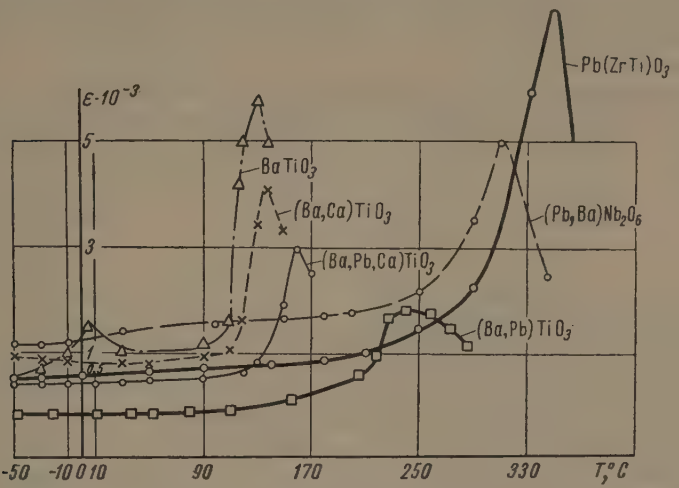


Рис. 2. Зависимость ε от температуры для различных составов

PbO за счет термической диссоциации, обусловившее резкую неравномерность в распределении PbO по толще образца (см. рис. 4, на котором показано изменение диэлектрической проницаемости образцов исходного состава: (95—70%) $BaTiO_3$ — (5—30%) $PbTiO_3$ при послойной сошлифовке). Улетучивание части PbO отмечено также в работах [2].

В. Образцы керамики исходного состава $Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$ [3] получались с большим разбросом в значениях ε, d_{31}, $T_К$ из-за неравномерного улетучивания PbO. Средние характеристики исследовавшихся образцов показаны на рис. 2 и 3.

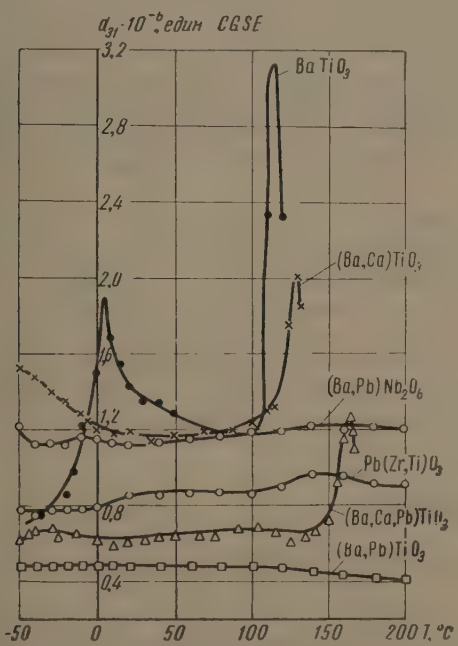


Рис. 3

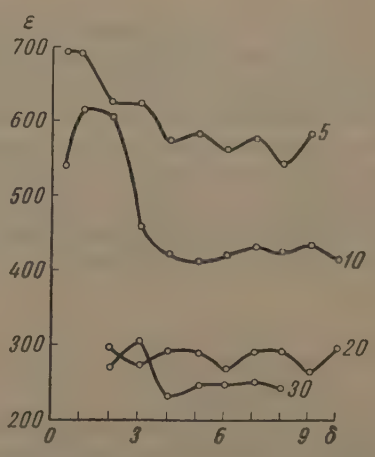


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость d_{31} от температуры для различных составов

Рис. 4. Изменение ε по толщине образца δ при послойной шлифовке образцов (Ba, Pb)TiO_3 (цифры у кривых указывают содержание $PbTiO_3$ в молярных процентах)

Г. По литературным данным [4], сегнетоэлектриком с наивысшей температурой Кюри (570°С) является метаниобат свинца $PbNb_2O_6$. Подробных данных о режиме образования $PbNb_2O_6$ в литературе не было найдено, в связи с чем эта реакция была подвергнута комплексному термографическому исследованию, выполненному в ГИЭКИ, в лаборатории Х. С. Валеева; после термографического исследования чистых PbO и Nb_2O_5 были изучены синтез $PbNb_2O_6$ и спекание $PbNb_2O_6$ (соответствующие термограммы см. на рис. 5 и 6).

На термограммах приняты следующие обозначения кривых: *А* — температура эталонного образца; *Б* — дифференциальная температура; *В* — изменения размеров образца; *Г* — изменение веса образца.

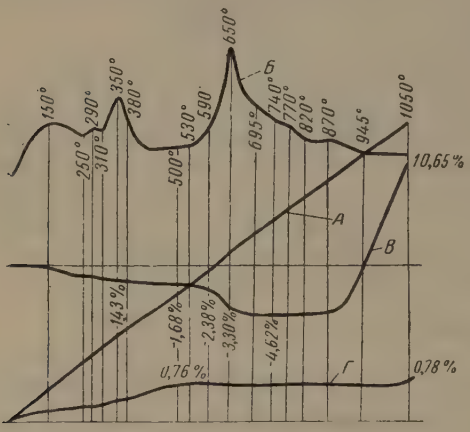


Рис. 5. Термограмма $PbNb_2O_6$

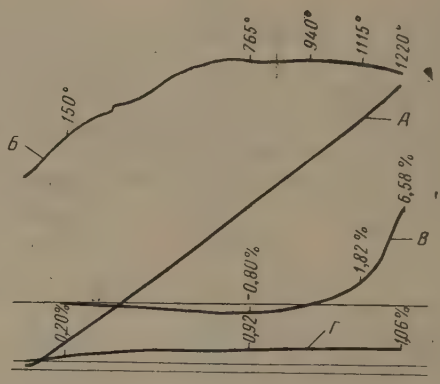


Рис. 6. Термограмма спекания $PbNb_2O_6$

Спеченные образцы $PbNb_2O_6$ поляризовались в горячем силиконовом масле (жидкость № 5). Максимальный градиент при 200° С составил 12 kV $см^{-1}$. При снятии термодиэлькограммы был установлен характерный пик ε при $T_К$ = 570°С. При попытках повторного снятия термодиэлькограмм оказалось, что образцы не переносят повторного нагрева выше температуры Кюри, по-видимому переходя в параэлектрическое состояние. На подобный факт указывается в работе Фрэнкомба [5]. Пьезоэлектрическую активность у чистого ниобата свинца выявить не удалось.

Исходя из сказанного, представило бесспорный интерес получить и исследовать твердые растворы на основе ниобата свинца. Рекомендации в направлении подбора составов для пьезоэлектрической керамики на основе ниобата свинца были даны Г. А. Смоленским и В. А. Исуповым. Относительно наилучшие свойства из исследованных до настоящего времени показал состав $(Pb_{0,6}Ba_{0,4})Nb_2O_6$, результаты измерения температурной зависимости ε и d_{31} для которого показаны на рис. 2 и 3. Представляет интерес сохранение довольно высоких значений пьезомодуля d_{31} (до $1{,}3 \cdot 10^{-6}$) до 200° при $T_К$ порядка 250° С.

Выводы

Приводим основные результаты проведенной экспериментальной работы в таблице.

Анализ приведенных данных показывает, что наиболее перспективными составами пьезокерамики для высокотемпературных электромеханических преобразователей являются твердые растворы на основе ниобата свинца, за ними следуют твердые растворы цирконата — титаната свинца, получение которых связано с бóльшими технологическими трудно-

стями, чем ниобатных систем. Твердые растворы титанатов бария — кальция и титанатов бария — кальция — свинца могут применяться до температур порядка 120—130° при подполяризации. Применение твердых растворов титанатов бария — свинца, вероятно, не имеет перспективы,

Исследованные составы (доли молярные)	$T_к$, °С	ε	$d_{31} \cdot 10^{-8}$, един. CGSE	$\frac{d_{31}}{\varepsilon} \cdot 10^{-8}$
$BaTiO_3$	130	1280	1,50	1,17
$(Ba_{0,89}Ca_{0,11})TiO_3$	130	670	0,95	1,41
$(Ba_{0,78}Ca_{0,13}Pb_{0,09})TiO_3$	150	450	0,50	1,11
$(Ba_{0,8}Pb_{0,2})TiO_3$	250	220	0,40	1,82
$(Pb_{0,6}Ba_{0,4})Nb_2O_6$	280	1250	1,30	1,04
$Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$	250	600	1,10	1,82

если не удастся повысить однородность материала и путем соответствующего модифицирования состава повысить малую диэлектрическую прочность керамики этого типа при температурах поляризации, уменьшив потери на проводимость, затрудняющие пьезоэлектрическое возбуждение электромеханических преобразователей из этого материала.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Л. З. Русакову за ряд ценных советов и сотрудникам ЦНИЛП Л. Б. Гермайзе, А. П. Ермаковой, А. В. Константинову, Н. А. Подольнер, В. А. Ровицкому и А. А. Филимонову за участие в работе.

ЦНИЛП Комитета по радиоэлектронике
Совета Министров СССР

Цитированная литература

1. Мэзон У., Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике.— ИЛ, 1952.
2. Мыльникова Н. Е., Диссертация, ИХС АН СССР, Л., 1955; Валеев Х. С. с сотр., Тр. ГИЭКИ, *2* (1957).
3. Jaffe B., Roth R. S., Marzullo S., J. Appl. Phys., № 25, 809 (1954).
4. Goodman G. J., Amer. Ceramic Soc., № 36, 368 (1953).
5. Francomb M. H., Acta crystallogr., 9, 256 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. В. ИВАНОВ и В. М. ПЕТРОВ

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ТАНГЕНСА УГЛА ПОТЕРЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В ОДНОРОДНЫХ ПОЛЯХ СВЧ (ДИАПАЗОН 3000 MHz)

Исследование реверсивных характеристик диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков на СВЧ предъявляет к методу измерений весьма жесткие требования. Для измерения зависимости ε от амплитуды переменного и величины постоянного электрических полей требуется их однородность по объему образца; иначе, ввиду возможной зависимости диэлектрической проницаемости от приложенного поля, ε в разных точках образца может быть различным. В методах, применявшихся ранее для измерения ε и $\operatorname{tg}\delta$ сегнетоэлектриков [1—5], размеры образца сравнимы с длиной волны в диэлектрике, поэтому амплитуда СВЧ поля различна в разных точках образца. С другой стороны, в указанных методах трудно или невозможно подать на образец однородное постоянное электрическое поле.

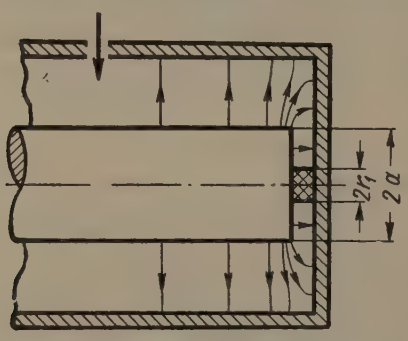


Рис. 1. Принципиальная схема измерительной установки

Трудности с созданием однородного постоянного и переменного полей могут быть преодолены при использовании коаксиальной измерительной линии с конденсатором на нагрузочном конце (одна из возможных конструкций этого типа описана в работе [6]). Образец сегнетоэлектрика, имеющий форму цилиндра весьма малых размеров, помещается в плоский конденсатор, образованный торцом центрального проводника линии и крышкой внешнего (рис. 1). Измерение ε и $\operatorname{tg}\delta$ сводится к определению с помощью измерительной линии входного сопротивления конденсатора. Если на дециметровых волнах и для диэлектриков с небольшим ε, как в работе [6], входное сопротивление рассчитывается по статической формуле плоского конденсатора, то для диэлектриков с высоким ε сопротивление на СВЧ может сильно отличаться от этой величины, так как эффективные электрические размеры конденсатора в данном случае сравнимы с длиной волны.

Как показывает расчет, из требования однородности СВЧ поля внутри образца вытекает условие на его размеры:

$$d < \lambda / 2\sqrt{\varepsilon}, \quad r_1 \leqslant 0{,}45 / k\sqrt{\varepsilon}, \tag{1}$$

где $k = 2\pi/\lambda$, d и r_1 — высота и радиус образца (см. рис. 1). При выполнении (1) поле в граничных точках образца $r = r_1$ отличается от его значения в центре менее чем на 5%. Входное сопротивление конденсатора при этом носит емкостный характер, и СВЧ емкость может быть приближенно (с точностью до 5 %) представлена в виде

$$C = \frac{C_0 + \beta C_x}{1 - \alpha}. \qquad (2)$$

Здесь коэффициенты:

$$\alpha = \varepsilon \frac{\pi}{4} k^2 r_1^2 [N_0(kr_2) - N_0(kr_1)]$$

меньше 0,25 при выполнении (1), а

$$\beta = \frac{\pi}{4} kr_2 \left[N_1(kr_2) + \frac{1}{2} kr_2 N_0(kr_1)\right]$$

близок к единице; $C_x = \varepsilon r_1^2/3{,}6d$ pF — статическая емкость образца, $C_0 = r_2^2/3{,}6d$ pF — емкость конденсатора без диэлектрика. Эффективный радиус конденсатора r_2, который с учетом краевого эффекта несколько больше радиуса центрального проводника линии a, определяется из измерения воздушной емкости C_0 при помощи измерительной линии.

С ростом радиуса образца СВЧ емкость конденсатора C все более и более отклоняется от статической. При $r_1 \approx 0{,}85/k\sqrt{\varepsilon}$, для $a = 3{,}5$ мм, C обращается в бесконечность, а при еще больших r_1 входное сопротивление носит индуктивный характер.

Подставляя в (2) вместо ε комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(1 - j\,\mathrm{tg}\delta)$, выразим активную составляющую сопротивления конденсатора через ε и $\mathrm{tg}\delta$. Таким образом, для активной и реактивной составляющих проводимости конденсатора получим выражения:

$$G = \frac{\omega(C - C_0)}{1 - \alpha} \mathrm{tg}\,\delta, \quad B = j\omega C \qquad (3)$$

(при $\mathrm{tg}\delta \leqslant 0{,}3$ потери в диэлектрике практически не влияют на реактивную составляющую). Измерив на измерительной линии КСВ и положение минимума относительно минимума при коротком замыкании конденсатора, по круговым диаграммам найдем G и B. Далее, по построенным графикам зависимости C от ε (2) (рис. 2), зная размеры образца, находим ε; затем по (3) вычисляем $\mathrm{tg}\delta$.

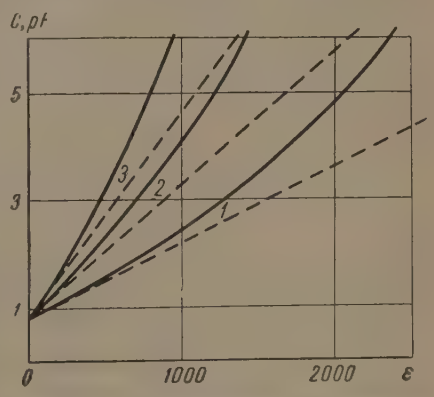


Рис. 2. Зависимость СВЧ емкости конденсатора от ε при $\lambda = 10$ см, $d = 0{,}45$ мм и $r_2 = 3{,}7$ мм: *1* — $r_1 = 0{,}15$ мм; *2* — $r_1 = 0{,}20$ мм; *3* — $r_1 = 0{,}25$ мм. Пунктиром указаны соответствующие статические зависимости

Значительные потери сегнетоэлектриков на СВЧ приводят к интенсивному неравномерному нагреванию образцов в сильных полях. Поэтому для измерений необходимо применять импульсные генераторы с большой скважностью. Решение временного уравнения теплопроводности дает следующее выражение для максимального перепада температуры в центре относительно торцовых поверхностей образца, которые имеют тепловой контакт с массивными металлическими электродами:

$$\Delta T = \frac{\varepsilon\,\mathrm{tg}\,\delta\omega E_{\sim}^2 \tau}{14{,}4\pi \cdot 10^{12} c\sigma (1 - e^{-1/F\tau_0})}. \qquad (4)$$

Здесь $E_{\sim}$ — амплитуда импульсного СВЧ электрического поля, τ и F — длительность и частота повторения импульсов, c и σ — удельная теплоемкость и плотность сегнетоэлектрика, τ_0 — время установления температуры в центре образца, равное $c\sigma d^2/8\lambda_0$, где λ_0 — коэффициент теплопроводности сегнетоматериала. При $\tau = 1$ мксек $F = 10$ Hz и $d = 0{,}5$ мм

для титаната бария на $\lambda = 10$ см возможно применение полей до 15 kV см$^{-1}$; максимальный перепад температуры при этом составит 10°.

Конструкция измерительного конденсатора показана на рис. 3. Цилиндрический образец, посеребренный с торцовых поверхностей, зажимается между поршнем *1* и торцом центрального проводника линии *2*.

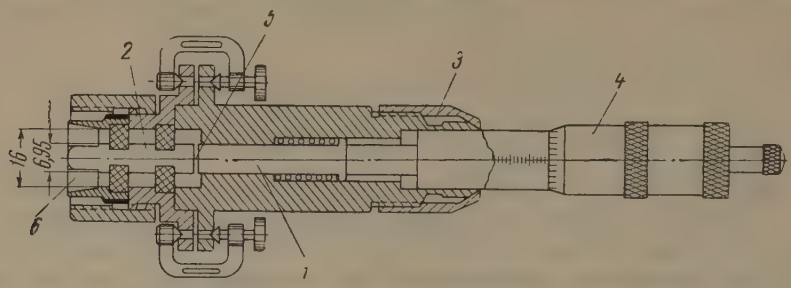


Рис. 3. Конструкция измерительного конденсатора

Поршень, перемещаемый при помощи микрометрического винта *4*, закрепленного при помощи цангового зажима *3*, позволяет накоротко замкнуть конденсатор *5*, а также получить воздушную емкость требуемой величины для определения r_2. При помощи стандартной фишки *6* измерительный конденсатор присоединяется к коаксиальной измерительной линии ИКЛ-10М. Постоянное напряжение подается, например, через щель измерительной линии при помощи тонкого проводника на центральный проводник линии, который должен быть в генераторе изолирован по постоянному току. Постоянное поле на образце будет также однородно.

Максимальная ошибка измерения ε данным методом составляет 10%, $\operatorname{tg}\delta - 15 \div 20\%$. При радиусах образца, бóльших определяемой условием (1) величины, точность сильно падает. Точность измерения $\operatorname{tg}\delta$ мала для диэлектриков с малыми потерями ($\operatorname{tg}\delta \lesssim 0{,}01$).

Описанный метод позволяет снимать реверсивные характеристики ε и $\operatorname{tg}\delta$ сегнетоэлектриков на СВЧ, причем как постоянное, так и переменное поля однородны по объему образца. При подключении измерительного конденсатора к линии при помощи отрезка кабеля можно конденсатор поместить в термостат и снимать температурные зависимости ε и $\operatorname{tg}\delta$ сегнетоэлектриков.

Контрольные измерения были проведены на образцах титаната бария и ВК-1. Полученные результаты согласуются со значениями, известными для данных материалов.

Авторы выражают глубокую благодарность Т. Н. Вербицкой за обсуждение экспериментальных результатов и за предоставленные образцы сегнетокерамик.

Кафедра теории колебаний
Физического факультета
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Powles J. G., Nature, 162, 614 (1948).
2. Iwayanagi H., J. Phys. Soc. Japan, 8, 525 (1953).
3. Davis L., Rubin L., J. Appl. Phys., 24, 1194 (1953).
4. Богданов С. В., Диссертация.— ФИАН, М., 1950.
5. Яценко А. Ф., Диссертация.— РГУ, Ростов-на-Дону, 1953.
6. Брандт А. А., ПТЭ, *5*, 63 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Л. ХОДАКОВ

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ МГНОВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ НЕЛИНЕЙНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

1. Петли гистерезиса $q = f(u)$ для сегнетоэлектрических конденсаторов, где q — заряд на обкладках конденсатора и $u = u_0 \sin \omega t$ — приложенное напряжение, обычно снимают по схеме, предложенной Сойером и Тоуэром [1].

Пусть

$$q_1 = -f(u) \tag{1}$$

представляет собой уравнение нижней (восходящей) ветви петли гистерезиса. Тогда для неполяризованных образцов уравнение верхней (нисходящей) ветви будет:

$$q_2 = -f(-u). \tag{2}$$

Если в указанную схему внести вместо эталонной емкости $C_э$ эталонное сопротивление $R_э = 1/G_э$ (рис. 1), то на экране осциллографа

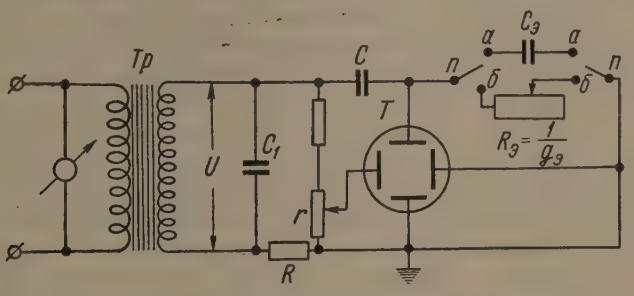


Рис. 1. Схема установки для получения петель гистерезиса и петель тока: $T_р$ — высоковольтный трансформатор, C — исследуемый конденсатор, $C_э$ — эталонный конденсатор, $R_э$ — эталонное сопротивление, $П$ — переключатель, r — переменное сопротивление, T — осциллографическая трубка, R — сопротивление, служащее для подведени дополнительного напряжения

вместо петли гистерезиса («петли заряда») будет так называемая «петля тока» [2] и для тока, проходящего через сегнетоконденсатор, будем иметь

$$i_1 = \omega f'(u) \sqrt{u_0^2 - u^2}; \tag{3}$$

$$i_2 = -\omega f'(u) \sqrt{u_0^2 - u^2}. \tag{4}$$

При измерениях на высоковольтном мосте с резонансным индикаторным прибором уравновешивание моста происходит при компенсации первой гармоники тока; поэтому, разложив в ряд Фурье выражение для

тока i и ограничиваясь первой гармоникой, получим:

$$i = G_m(u_0)\, u_0 \sin \omega t + \omega C_m(u_0)\, u_0 \cos \omega t, \tag{5}$$

где

$$\left.\begin{aligned} G_m(u_0) &= \frac{\omega}{\pi u_0^2} \int_{-u_0}^{u_0} \{f'(u) + f'(-u)\}\, u\, du \\ \text{и} \qquad & \\ G_m(u_0) &= \frac{1}{\pi u_0^2} \int_{-u_0}^{u_0} \{f'(u) + f'(-u)\} \sqrt{u_0^2 - u^2}\, du \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

значения эквивалентной проводимости и емкости, получаемые при измерениях на мосте (когда амплитуда приложенного синусоидального напряжения равна u_0). По площади «петли тока» $S_i = \int idu$ и петли заряда $S_q = \int qdu$ можно из осциллографических измерений определить

$$G_m(u_0) = \frac{S_i}{\pi u_0^2 \omega} \tag{7}$$

$$G(u_0) = \frac{Sq}{\frac{\pi u_0^2}{\omega}}, \tag{8}$$

а также

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{G_m}{\omega C_m} = \frac{Sq}{\pi C_m u_0^2}, \tag{9}$$

где δ — угол диэлектрических потерь, измеренный на мосте.

Таким образом по осциллограммам можно определить емкость и $\operatorname{tg}\delta$, соответствующие измерениям на мосте.

2. Рассмотрим нелинейный конденсатор без гистерезиса, т. е. такой конденсатор, у которого емкость и диэлектрические потери зависят от мгновенного значения напряжения, причем эта зависимость является однозначной. Этому условию удовлетворяют конденсаторы с органическими диэлектриками при больших напряженностях полей и, возможно, нелинейные конденсаторы, содержащие диэлектрики с преобладанием тепловой ионной поляризации. Если к обкладкам такого конденсатора приложить напряжение $u = u_0 \sin \omega t$, то его мгновенные параметры будут зависеть от u, т. е. $C = C(u)$ и $G = G(u)$. Ток, идущий через конденсатор от 0 до $T/2$, будет равен i_1, а от $T/2$ до T — соответственно i_2, где

$$\left.\begin{aligned} i_1 &= G(u)\, u + \omega C(u) \sqrt{u_0^2 - u^2} \\ \text{и} \qquad & \\ i_2 &= G(u)\, u - \omega C(u) \sqrt{u_0^2 - u^2} \end{aligned}\right\}. \tag{10}$$

Таким образом из экспериментально наблюдаемой петли тока можно определить дифференциальные параметры $C(u)$ и $G(u)$.

Проинтегрировав (10) и воспользовавшись теоремой о среднем, получим уравнения и для ветвей «петли заряда»:

$$\left.\begin{aligned} q_1(u) &= C_{\text{н}}(u)\, u - \frac{1}{\omega} G_{\text{н}}(u) \sqrt{u_0^2 - u^2} \\ \text{и} \qquad & \\ q_2(u) &= C_{\text{н}}(u)\, u + \frac{1}{\omega} G_{\text{н}} u) \sqrt{u_0^2 - u^2} \end{aligned}\right\}, \tag{11}$$

где

$$\left.\begin{aligned} G(u) &= \frac{d}{du}\{G_{\text{н}}(u)\, u\} \\ \text{и} \qquad & \\ G(u) &= -\frac{d}{du}\left\{C_{\text{н}}(u) \sqrt{u_0^2 - u^2}\right\} \frac{\sqrt{u_0^2 - u^2}}{u} \end{aligned}\right\}. \tag{12}$$

$C_н(u)$ соответствует нормальной емкости нелинейного конденсатора, а $G_н(u)$ является характеристикой диэлектрических потерь. Обе эти величины можно экспериментально определить из «петли заряда».

Мгновенные значения параметров рассматриваемого конденсатора можно определить, используя компенсационную схему. Для этого параллельно $C_э$ подсоединяют переменное сопротивление $R_э = \frac{1}{G_э}$. Если в качестве исследуемого конденсатора взять сегнетоконденсатор, то при $G_э = 0$ на экране осциллографа будет обычная петля гистерезиса. При увеличении $G_э$ появляются симметричные точки, в которых верхняя ветвь

Рис. 2. Осциллограммы компенсации «петли заряда» $BaTiO_3$ при различных значениях $G_э$, равных: *а* — 0; *б* — $2{,}6 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$; *в* — $3{,}7 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$; *г* — $5{,}4 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$

совпадает с нижней. С ростом $G_э$ эти точки приближаются к началу координат (рис. 2). В случае нелинейного конденсатора без гистерезиса также появляются точки совпадений верхней и нижней ветви «петли заряда», перемещающиеся при увеличении $G_э$ к центру, аналогично рис. 2. Несложный расчет показывает, что для точек компенсации удовлетворяются равенства

$$\left.\begin{aligned} G(u_к) &= \frac{u_{эк}}{u_к} G_э(u_{эк}) \\ C_н(u_к) &= \frac{u_{эк}}{u_к} C_э \end{aligned}\right\}, \qquad (13)$$

и

где $u_к$ и $u_{эк}$ соответственно напряжения на исследуемом и эталонном конденсаторах в точках компенсации. На рис. 2 приведены различные положения компенсации для конденсатора из $BaTiO_3$. Проведение расчетов по формулам (13) в данном случае представляет только иллюстративный интерес, так как конденсатор с титанатом бария обладает гистерезисом и значения $C(u)$ и $G(u)$ при одном и том же u будут различными для обеих ветвей.

3. В каждой точке кривой поляризации сегнетоэлектрика $P = f(E)$, где $E = E_0 \sin \omega t$ — напряженность поля, а P — поляризация, можно по аналогии с ферромагнетиками [3] определять несколько диэлектрических проницаемостей, в частности дифференциальную проницаемость:

$$\varepsilon = \lim_{\Delta E \to 0} 4\pi \frac{\Delta P}{\Delta E}, \qquad (14)$$

нормальную проницаемость $\varepsilon_н = 4\pi \frac{P}{E}$ и обратимую проницаемость $\varepsilon_{обр}$.

Последняя определяется следующим образом: если в некоторой точке на петле гистерезиса будет дано отрицательное приращение поля — ΔE_1, то ему будет соответствовать изменение поляризации — ΔP_1 (по абсолютной

величине меньшее ΔP). В предельном случае $\Delta E_1 \to 0$ мы получим для данной точки кривой гистерезиса:

$$\varepsilon_{обр} = 4\pi \lim_{\Delta E_1 \to 0} \frac{\Delta P_1}{\Delta E_1}. \qquad (15)$$

Обычно реверсивная (обратимая) проницаемость определяется на высокой частоте при одновременном приложении постоянного смещающего поля. Если бы для сегнетоэлектриков был верен закон Ганса [4], который оправдывается для ряда ферромагнетиков, то обратимая проницаемость, определенная из петель гистерезиса, должна была бы однозначно определяться величиной P и совпадать для одного и того же значения P с реверсивной проницаемостью, измеренной при смещающемся постоянном поле.

Рис. 3. Петля гистерезиса с наложением небольшого импульсного напряжения

Сравнение обеих проницаемостей может внести некоторую ясность в механизм поляризации сегнетоэлектриков. Измерение $\varepsilon_{обр}$ в различных точках петли гистерезиса производилось нами на осциллографической установке (рис. 1). Для этого к концам сопротивления R подсоединялась выходная цепь импульсного генератора. Повторение импульсов происходило с частотой 50 Hz. При помощи специального фазовращателя импульс можно было перемещать по петле. Но наклону импульса (рис. 3) определялось $\varepsilon_{обр}$. Наклон касательной в соответствующих точках петли позволил определять ε. На рис. 4 приведены результаты измерений $\varepsilon_{обр}$,

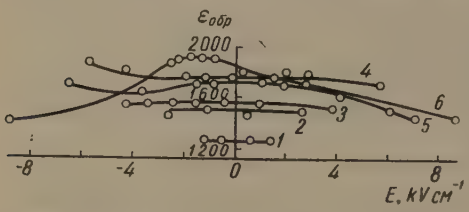


Рис. 4. Зависимость $\varepsilon_{обр}$ от напряженности поля для $BaTiO_3$ при $T = 20°$. Кривые получены из петель гистерезиса с следующими значениями максимальной напряженности E_0 (в kV см$^{-1}$): *1*—1,4; *2*—2,85; *3*—4,25; *4*—5,65; *5*—7,05; *6* — 9,9

проведенных по нисходящей ветви петли гистерезиса. Дифференциальная проницаемость достигает максимума при напряженности поля, равной коэрцитивной, и превышает $50 \cdot 10^3$. $\varepsilon_{обр}$ значительно меньше ε. При увеличении температуры $\varepsilon_{обр}$ быстро растет.

Изучение обратимой проницаемости, проведенное нами для ряда образцов $BaTiO_3$ и его твердых растворов, показало, что закон Ганса в общем случае не выполняется, а также то, что рассеяние энергии на частных циклах поляризации небольшое.

Ростовский-на-Дону гос. университет

Цитированная литература

1. Sawyer C. B., Tower C. N., Phys. Rev., 85, 269 (1930).
2. Ходаков А. Л., Ж. техн. физ., 26, 51 (1956).
3. Аркадьев В. К., Электромагнитные процессы в металлах, ОНТИ, 1936.
4. Gans R., Phys. Rev., 12, 1053 (1911).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. А. ОБУХОВ

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НЕЛИНЕЙНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$

Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков меняется в зависимости от величины переменного или постоянного электрического поля. Однако незначительное изменение величины высокочастотного поля малой напряженности не меняет диэлектрическую проницаемость твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ (рис. 1).

Следовательно, изменение диэлектрической проницаемости при приложении

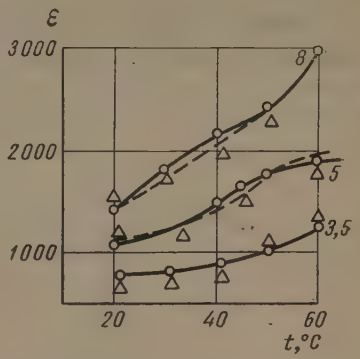


Рис. 1. Температурная зависимость ε для различных составов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ при f = = 45 MHz. $E_\sim = 15$ V см$^{-1}$ (пунктирная кривая) и $E_\sim = 50$ V см$^{-1}$ (сплошная кривая). У кривых указано процентное содержание $BaSnO_3$

к исследуемому образцу, кроме высокочастотного поля малой напряженности, постоянного или низкочастотного поля значительной напряженности, будет определяться последними.

Измерение частотной зависимости нелинейности производилось нами с учетом изложенных выше соображений. Строился высокочастотный ламповый генератор, в колебательный контур которого ставился конденсатор из исследуемого сегнетоэлектрика. Для улучшения добротности контура параллельно сегнетоэлектрику включался линейный конденсатор, емкость которого была известна.

В процессе работы генератора напряженность высокочастотного поля на сегнетоэлектрическом конденсаторе менялась, но не превышала 50 V см$^{-1}$. Генерируемая (этим генератором) частота 45 MHz смешивалась на нелинейном элементе с частотой эталонного генератора и подавалась на электронный осциллограф. По методу нулевых биений, наблюдаемых на экране осциллографа, можно было определить частоту генерируемых колебаний (рис. 2).

Зная величину линейной емкости в колебательном контуре, индуктивность и частоту генерируемых колебаний, можно легко определить емкость сегнетоэлектрического конденсатора. Полученное таким образом значение емкости сегнетоэлектрика можно проконтролировать непосредственным измерением емкости образца при той же частоте и напряженности поля, уточнив значение индуктивности или линейной емкости.

Если к сегнетоэлектрическому конденсатору приложить постоянное поле, то по изменению частоты генератора, измеренного методом нулевых биений, можно определить изменение емкости исследуемого образца. Аналогично постоянному полю, на сегнетоэлектрик, стоящий в контуре генератора, подавалось низкочастотное (управляющее) поле. Определив

полосу частот генерируемых колебаний указанным методом можно рассчитать по ней изменение емкости сегнетоэлектрика.

Измерения проводились при комнатной температуре. Управляющее поле нагревало исследуемый образец, толщина которого составляла 0,25—0,3 мм. Температура образца контролировалась миниатюрной термопарой, приложенной к его поверхности. В результате этого нагрева температура образцов в ряде случаев оказалась на 10—15° больше комнатной, но не превышала точки Кюри исследуемых сегнетоэлектирков.

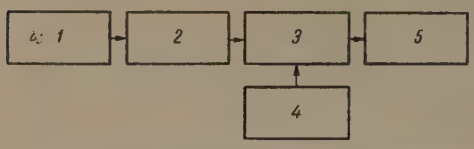


Рис. 2. Блок-схема установки: *1*—источник управляющего напряжения, *2* — генератор с сегнетоэлектриком в колебательном контуре, *3* — нелинейный элемент, *4* — эталонный генератор, *5* — электронный осциллограф

Нелинейность сегнетоэлектриков определялась как отношение разности максимального и минимального значения ε к максимальному значению диэлектрической проницаемости.

Результаты измерений представлены на рис. 3. Из приведенных зависимостей следует, что с повышением частоты управляющего поля нелинейность твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ убывает и достигает нулевого значения. Зависимости, представленные на рис. 3, показывают, что чем больше напряженность электрического поля, тем при большей частоте исчезают нелинейные свойства.

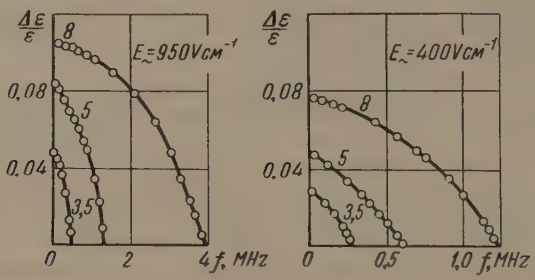


Рис. 3. Зависимость нелинейности от частоты для различных составов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ при основной частоте генератора 45 MHz (у кривых указано процентное содержание $BaSnO_3$)

Из работ Дунгана [1] известно, что в твердых растворах $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ при увеличении содержания $BaSnO_3$ до 12% тетрагональность кристаллической решетки уменьшается. Из рис. 3. видно, что с уменьшением тетрагональности кристаллической решетки нелинейность сегнетоэлектриков возрастает. Кроме того, из полученных зависимостей следует, что нелинейные свойства сегнетоэлектриков с меньшей тетрагональностью кристаллической решетки исчезают при более высоких частотах.

Уменьшение нелинейности с повышением частоты можно объяснить, по-видимому, тем, что с ростом частоты управляющего поля в сегнетоэлектрике уменьшается число доменов, принимающих участие в переориентации. По данным Мерца и Литл [2, 3], движение доменов в монокристалле $BaTiO_3$ прекращается при любой напряженности поля, если частота его выше 3÷5 MHz. Учитывая аналогичное строение кристаллической решетки $BaTiO_3$ и его твердых растворов, можно предположить, что исчезновение нелинейности, наблюдаемое на опыте, объясняется тем, что домены не успевают ориентироваться с частотой управляющего поля.

Наряду с нелинейными свойствами, обусловленными переориентацией доменов, возможно существование нелинейности, определяемое индуцированной поляризацией. Однако нелинейность этого типа, очевидно, мала и лежит за пределами точности проведенных измерений ~1%.

Увеличение нелинейности с уменьшением тетрагональности, по всей вероятности, можно объяснить на основании сделанного Смоленским [4] предположения о зависимости между спонтанными деформациями и величиной тетрагональности кристаллической решетки твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$.

Проведенная работа показывает, что нелинейность зависит от частоты и напряженности электрического поля, а также от величины тетрагональности кристаллической решетки. Нелинейность практически достигает нулевого значения для исследуемых сегнетоэлектриков на частотах электрического поля порядка нескольких мегагерц.

При использовании исследуемых сегнетоэлектриков в радиоаппаратуре для целей частотной модуляции модулирующее поле не должно превышать нескольких мегагерц; при этом частота управляемого поля может быть порядка 10÷80 MHz и выше.

Цитированная литература

1. Dungan R., Kane I., J. Amer. Ceram. Soc., **35**, 318 (1952).
2. Merz W., Phys. Rev., **95**, 690 (1954).
3. Little E., Phys. Rev., **98**, 978 (1955).
4. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Ж. техн. физ., **21**, 1375 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Т. Н. ВЕРБИЦКАЯ и Л. М. АЛЕКСАНДРОВА

СЕГНЕТОКЕРАМИКА С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ДО 45 000

Поликристаллическая сегнетокерамика с высоким значением диэлектрической проницаемости широко используется для создания малогабаритных конденсаторов.

Величина диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков зависит от температуры и напряженности электрического поля.

Для оценки возможности практического использования каждого сегнетоэлектрика существенны по крайней мере три значения диэлектрической проницаемости: $\varepsilon_{нач}$, ε_θ и ε_{max}. Начальное значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{нач}$ и ε_θ определяются при воздействии слабого поля $E \sim 5$ V мм$^{-1}$: первое при комнатной температуре, второе в точке Кюри θ. Максимальное значение диэлектрической проницаемости ε_{max} определяется из зависимости ε от напряженности электрического поля $\varepsilon = f(E_\sim)$.

Для получения в нормальных условиях высоких значений диэлектрической проницаемости создаются материалы с точкой Кюри, близкой к комнатной температуре, или материалы с резко выраженными нелинейными свойствами. В первом случае уже при воздействии слабого электрического поля величина ε может быть значительной вблизи комнатной температуры. Примером может служить материал T-7500, с точкой Кюри около 35—40°. Начальное значение диэлектрической проницаемости T-7500 при 20° и напряженности поля 5 V мм$^{-1}$ $\varepsilon_{нач} = 4500 \div 5000$, в точке Кюри $\varepsilon_\theta \sim 7500$.

В случае материалов с резко выраженными нелинейными свойствами высокое значение ε проявляется в сравнительно слабых полях за счет значительного возрастания ε при увеличении напряженности воздействующего электрического поля.

Для иллюстрации могут быть рассмотрены нелинейные свойства ряда материалов. Начальное значение диэлектрической проницаемости титаната бария около 1700, при увеличении напряженности поля до $600 \div 800$ V мм$^{-1}$ ε возрастает и в максимуме равняется $8000 \div 10\,000$. В материале T-7500 ε_{max} не превышает 7500—8000 при E_{max} около 200 V мм$^{-1}$. В этих двух материалах слабо проявляются нелинейные свойства.

Заметным образом отличается от них керамика ВК-1, применяемая для производства варикондов. Начальное значение диэлектрической проницаемости для ВК-1 $\varepsilon_{нач}$ около 2500. При увеличении напряженности поля до $150 \div 200$ V мм$^{-1}$ ε возрастает и становится равной $16\,000 \div 20\,000$.

Еще более значительное возрастание диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля обнаруживает новый сегнетокерамический материал, названный ВК-2. Начальное значение ε керамики ВК-2 около $2\,300 \div 2\,500$, максимальное значение ε_{max} около $35\,000 \div 45\,000$. Это высокое значение диэлектрическая проницаемость принимает при сравнительно слабой напряженности электрического поля, при E_{max}, равной $100 \div 150$ V мм$^{-1}$.

Как и для ряда других сегнетоэлектриков, значения ε материала ВК-2, измеренные в слабом поле, резко зависят от температуры (рис. 1). Мак-

симальные значения ε_{max} в широком интервале температур лежат в пределах 35 000 ÷ 46 000.

Высокие нелинейные свойства материал ВК-2 обнаруживает в широком интервале температур (рис. 2). Коэффициент нелинейности $K'_{\sim}$ (отношение максимального значения ε к начальному) при +40° равен 6, при комнатной температуре 15 ÷ 18, при —10° $K'_{\sim} \sim 40$, при —45° $K'_{\sim} \sim 60$.

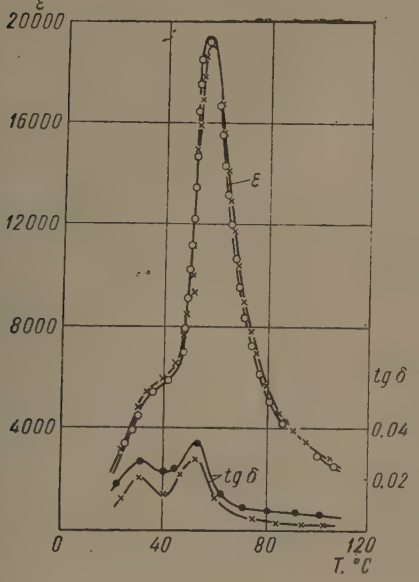


Рис. 1

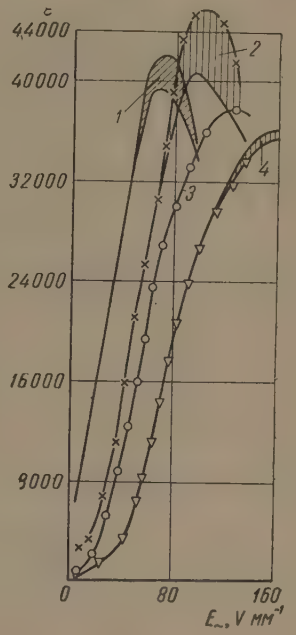


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость tgδ и ε для двух образцов из ВК-2 при частоте 1000 Hz и напряженности поля 3 V мм$^{-1}$

Рис. 2. Зависимость $\varepsilon = f(E_n)$ при частоте 50 Hz для материала ВК-2, снятая при разных значениях температуры: *1*) + 40°, *2*) + 20°, *3*) — 10°, *4*) — 45°

Для любого сегнетоэлектрика можно выбрать определенную величину напряженности поля, при которой диэлектрическая проницаемость достигает высоких значений в том или ином интервале температур. Обычно, чем выше диэлектрическая проницаемость, тем в более узком интервале температур она сохраняет это высокое значение.

Однако как бы ни изменялась величина напряженности поля для материалов $BaTiO_3$ и *Т*-7500, ε ни в одной точке внутри температурного интервала между + 60 и —60° С не превысит величины 10 000. Для материала же ВК-1 внутри этого интервала температур при оптимальной напряженности поля ε может иметь значения до 20 000 ÷ 25 000. Для материала ВК-2 установлено самое высокое значение ε_{max} из всех известных нам видов сегнетокерамики, равное 45 000.

Ввиду того, что наклон кривых $\varepsilon = f(E_{\sim})$ не остается одинаковым при изменении температуры, зависимости ε от температуры при разных значениях напряженности электрического поля не могут быть представлены подобными кривыми (рис. 3).

Для любого материала, в том числе для титаната бария и материала ВК-1, можно установить оптимальные условия, при которых диэлектрическая проницаемость в наиболее широких пределах по температурному интервалу сохраняет высокие значения. Как это следует из рис. 3, ε превышает величину 28000 в интервале положительных температур от 0 до

55° при напряженности поля $E = 60$ V мм$^{-1}$. При поле 100÷110 V мм$^{-1}$ ε не снижается ниже 30 000 при изменении температуры от + 40 до —50°, а значения ε более высокие, чем 40 000, сохраняются при этой же напряженности поля только от + 20 до — 30°.

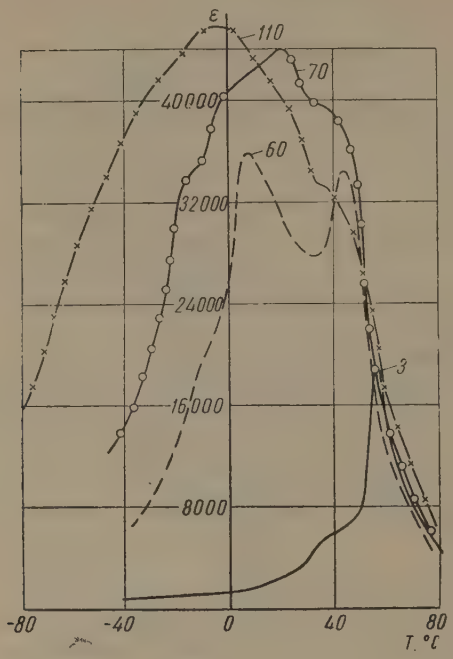


Рис. 3

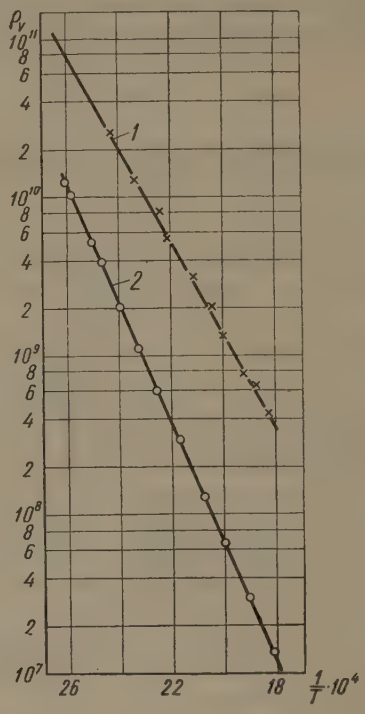


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\varepsilon = f(t)$ для материала ВК-2, снятая при разных напряженностях переменного электрического поля (указаны цифрами у кривых)

Рис. 4. Температурные зависимости объемного удельного сопротивления для образцов из материала ВК-2 (*1*) и $BaTiO_3$ (*2*)

При заданной напряженности электрического поля для образцов из материала ВК-2, изменяя толщину диэлектрика, можно в том или ином интервале температур получить очень высокое значение удельной емкости. Например, блок из трех параллельно соединенных дисков диаметром около 20 мм и общей высотой около 3 мм при напряжении 100 V имеет емкость 0,2 μF. При изготовлении пленочных варикондов толщиной 200 μ диэлектрическая проницаемость достигает величины 45000 при напряжении около 20 V.

Высокие значения коэффициентов нелинейности и диэлектрической проницаемости материала ВК-2 не связаны с ухудшением каких-либо других свойств. Керамика ВК-2 — хороший диэлектрик, ее объемное удельное сопротивление в широком интервале температур (100÷500°) на порядок выше, чем у поликристаллического титаната бария (рис. 4).

Высокие коэффициенты нелинейности при больших значениях удельного объемного сопротивления позволяют рекомендовать материал ВК-2 для изготовления не только сверхминиатюрных конденсаторов, но и новых типов варикондов, с еще более резко выраженными нелинейными свойствами, чем разработанные ранее вариконды из материала ВК-1. Новые типы варикондов могут с успехом использоваться для гашения экстратоков, для формирования или обострения импульсов, для диэлектрических усилителей и во многих других электро- и радиотехнических устройствах.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. А. КОПЦИК, К. А. МИНАЕВА и Б. А. СТРУКОВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ НА МАЛЫХ ОБРАЗЦАХ

В настоящей работе описывается установка для записи температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon\,(T)$ и измерения зависимости поляризации от электрического поля $P(E)$ на малых образцах монокристаллов в интервале температур — 190÷ +250°. Установка может служить для исследования диэлектрических аномалий в сегнетоэлектриках и для фиксирования в кристаллических диэлектриках фазовых переходов, сопровождающихся изменением диэлектрической проницаемости вещества.

В установке использован метод RC-цепочки, описанный в литературе [1,2], для получения напряжения, изменяющегося пропорционально емкости (при условии $\frac{1}{\omega C} \gg R$). Установка состоит из задающего генератора звуковой частоты, цепочки R_1C_1, усилителя с катодным повторителем, электронного автоматического потенциометра ЭПП-09, поляризационной приставки для измерения $P(E)$, второй цепочки R_5C_2, усилителя для контроля токов проводимости и термостатов для помещения образцов. Принципиальная радиотехническая схема установки (без генератора и потенциометра) приведена на рис. 1.

Напряжение U_{R_1} усиливается при помощи резонансного усилителя, собранного на лампах $Л_1$, $Л_2$ и $Л_3$. Второй каскад усилителя имеет анодной нагрузкой резонансный контур, настроенный на частоту 5 kHz. Переменное сопротивление R_2 служит для регулировки усиления. Максимальный коэффициент усиления порядка 2000. После катодного повторителя (лампа $Л_4$) напряжение детектируется при помощи селенового столбика и с выходного сопротивления R_4 подается на потенциометр, отклонение каретки которого пропорционально комплексной емкости. Для фиксации момента появления активной проводимости кристалла, напряжение U_{R_1} при помощи осциллографа сравнивается с напряжением, снимаемым с эталонной цепочки R_5C_2 с малыми диэлектрическими потерями. Для увеличения чувствительности схемы это напряжение усиливается (лампы $Л_5$, $Л_6$). Если образец не проводит, то сравниваемые напряжения синфазны и на экране осциллографа наблюдается прямая линия, изменяющая свой наклон с изменением емкости образца. Если же образец начинает проводить, прямая превращается в эллипс. Такой метод контроля позволяет фиксировать появление активной проводимости образца, начиная с 30 MΩ. Параллельно с записью зависимости $\varepsilon(T)$ установка позволяет фиксировать появление спонтанной поляризации в образце при помощи обычной осциллографической схемы (не показанной на рис. 1).

Параметры схемы были рассчитаны так, что изменение емкости исследуемого конденсатора от 1 до 10 pF вызывало отклонение каретки потенциометра на всю шкалу, что позволяло фиксировать абсолютные изменения емкости от 0,1 pF с точностями от 1 до 10% в зависимости от емкости образца. Такой выбор параметров позволял рассчитывать как на фиксацию диэлектрических аномалий сегнетоэлектриков на образцах весьма малых размеров (порядка $0{,}4\times0{,}4\times0{,}1$ см), так и на запись плавной зависимости $\varepsilon\,(T)$ для линейных кристаллов. Для устранения паразитных

емкостей в схеме применялись жесткий монтаж и тщательная экранировка всех элементов. При желании начальная точка измеряемого интервала в 10 pF могла быть смещена при помощи сопротивления R_3 вплоть до 150 pF, что позволяло работать и с образцами большей емкости.

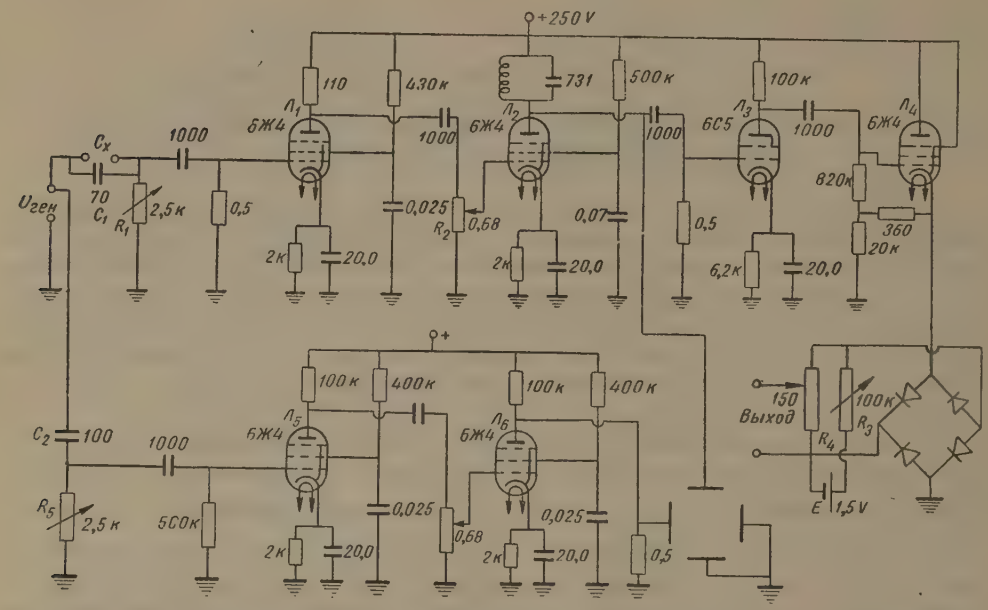


Рис. 1. Схема термодиэлькографа с устройством для контроля токов проводимости (емкости на схеме выражены в пикофарадах, сопротивление — в килоомах)

Для высокотемпературных измерений (20÷250° С) применялся проволочный нагреватель сопротивления мощностью 400 W, питаемый через трансформатор ЛАТР-1. Измеряемый образец помещался в миниатюрный стеклянный баллон, снабженный пружинным держателем малой емкости (~ 1,5 pF). Скорость нагрева не превышала 2÷3 град мин$^{-1}$. Низкотемпературные исследования проводились в режиме погружения герметизованного образца в дьюаровский сосуд, заполненный на $^1/_4$ жидким азотом. Измерение температуры производилось при помощи двух медь-константановых термопар по отградуированной шкале милливольтметра.

При помощи установочных сопротивлений R_2,R_3 и R_4 схема приводится в рабочее состояние. По эталонным емкостям в 1, 3, 7 и 10 pF проверяется линейность шкалы прибора.

Для проверки возможностей установки была произведена запись кривых ε (T) для 24 диэлектриков. Кристаллические пластинки размерами порядка 0,4×0,4×0,1 см и начальной емкостью 1÷2 pF вырезались из малых монокристаллов при помощи нитяной пилы. Образцы шлифовались вручную на стеклянной плите при помощи керосина и абразива. На главные грани конденсаторов наносились электроды из серебряной фольги. Кристаллы, относящиеся к полярным классам симметрии, исследовались в режиме нагревания, остальные — в режиме нагревания и охлаждения. Была проверена также возможность работы с прессованными таблетками.

Проверка показала, что установка позволяет снимать зависимость ε (T) с требуемой точностью. Скачок диэлектрической проницаемости при 120° для поляризованной керамики титаната бария был зафиксирован на весьма малом образце (0,1×0,1×0,1 см). Аналогичные и всегда воспроизводимые результаты получались при исследовании образцов сегнетовой соли таких же малых размеров.

Диэлектрические аномалии были зафиксированы при — 51° у монокристалла $(NH_4)_2SO_4$. Кристаллы сульфата аммония выращивались из пересыщенных водных растворов по методу испарения раствора. Симметрия кристалла при комнатной температуре $m \cdot 2 : m$. Обычный облик кристаллов определяется гранями пинакоидов b {010}, c {001} и ромбических призм p {110}, q {011} и q' {021}. При переходе в сегнетоэлектрическую фазу одна из осей 2-го порядка (в нашей установке ось Z) становится особенной полярной, и симметрия кристалла изменяется до группы $2m$. Наличие диэлектрических аномалий у сульфата аммония отмечалось рядом авторов [3,4]. Нами были произведены некоторые дополнительные исследования.

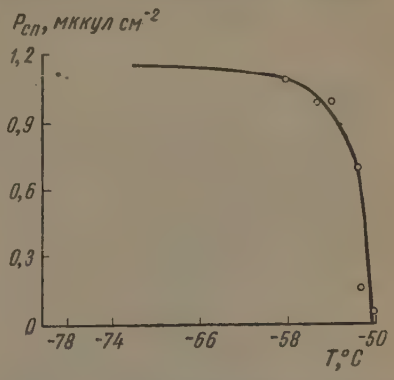


Рис. 2. Температурная зависимость поляризации для кристалла $(NH_4)_2SO_4$

На рис. 2 и 3 изображены температурные зависимости поляризации и коэрцитивного поля. При температурах около — 60° поляризация достигает насыщения $P_s = 0{,}11$ мккул см$^{-2}$, а коэрцитивное поле величин порядка 2 kV см.$^{-1}$ Попытки достигнуть насыщения поляризации при более низких температурах ведут к разрушению кристалла по плоскостям спайности a (100) и b (010). Вид кривой поляризации (рис. 2) весьма характерен для сегнетоэлектриков с водородной связью (KH_2PO_4, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). У сульфата аммония при комнатных температурах длины N — H — O-связей равны 2,86Å [5]. Деформация структуры при переходе в моноклинную фазу вызывает изменение ориентировки O — N-связей и неэквивалентное изменение их длин, с чем, по-видимому, и связан сегнетоэлектрический эффект.

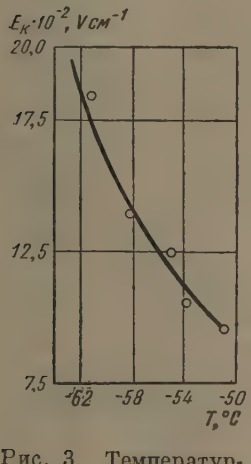


Рис. 3. Температурная зависимость коэрцитивного поля для кристалла $(NH_4)SO_4$

Температурная зависимость ε сульфата аммония в области высоких температур характеризуется резким возрастанием активной проводимости кристалла вблизи точки плавления вещества (130° С). Описанный метод позволяет прослеживать и любые другие процессы, связанные с изменением диэлектрической проницаемости или появлением активной проводимости кристаллов.

Попытки обнаружить сегнетоэлектрические аномалии в таблетках, спрессованных из порошков сегнетовой соли и $BaTiO_3$, дали, в общем, отрицательный результат. Присутствие воздушных прослоек и связующего вещества, а также хаотическая ориентация кристаллических зерен в гетерогенной системе полностью маскируют эффект. По-видимому, исследования на монокристаллах малых размеров, в конечном счете, менее трудоемки и дают больше уверенности в правильности обнаружения диэлектрических аномалий в кристаллах.

Описанная установка может быть использована для поисков новых сегнетоэлектриков и проведения предварительных измерений на веществах, легко получаемых в форме малых монокристаллов. Круг таких диэлектрических веществ весьма широк, а трудности выращивания монокристаллов значительно преувеличены [6].

Используя то обстоятельство, что в настоящее время методика пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических испытаний кристаллов на малых образцах является весьма простой [7,8], можно предложить следующую

грубую схему широкого поиска новых сегнетоэлектриков (рис. 4). Группа 2 пьезоэлектрических кристаллов с пироэлектрической симметрией и пироэлектриков испытывается при комнатных температурах на характер спонтанной поляризации (петлю гистерезиса). Группа 3 пьезоэлектрических кристаллов исследуется при низких температурах на наличие гистерезиса поляризации; для обнаруженных сегнетофаз снимается зависимость $\varepsilon(T)$, фиксирующая температуры Кюри. Группы 4 и 5 диэлектрических кристаллов с пироэлектрической и пьезоэлектрической симметрией,

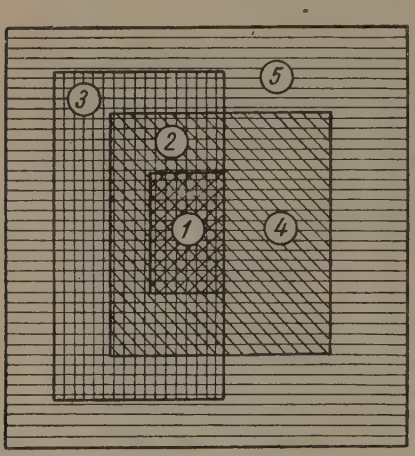


Рис. 4. Классификация кристаллических диэлектриков с учетом их симметрии и электрических свойств: *1* — сегнетоэлектрики, *2* — пьезоэлектрики с пиросимметрией и пироэлектрики, *3* — пьезоэлектрики, *4* — диэлектрики с пиросимметрией, *5* — диэлектрики с пьезосимметрией, *6* — диэлектрики с неисследованной симметрией и характером электрических свойств

а затем и другие диэлектрики целесообразно предварительно испытать на наличие пьезоэффекта или пироэффекта и далее поступать, как с кристаллами группы 3. Разумеется, при отборе в каждой группе образцов для исследования необходимо принимать во внимание дополнительные соображения, которые могут увеличить вероятность обнаружения нового сегнетоэлектрика: изоморфизм, изоструктурность или изотипию испытуемого кристалла с известными сегнетоэлектриками, характер взаимодействия частиц в структуре кристалла, возможность существования полиморфных модификаций, принадлежность кристалла к благоприятной пространственной симметрии и т. д. Имеющиеся у нас материалы, например, показывают, что 85% веществ, обладающих спонтанной поляризацией (44 пиро- и сегнетокристалла), кристаллизуются в следующих 10 пространственных группах: C_2^2, C_{2v}^{19}, C_{3v}^5, C_{6v}^4, C_3^4, C_{2v}^9, C_6^6, C_{4v}^1, C_{2v}^{20}, C_{3v}^3, наиболее «благоприятных» для пиро- и сегнетоэлектриков. Оказывается, что каждый кристалл из 120 пьезокристаллов, имеющих указанную выше симметрию, обладает спонтанной поляризацией. Дальнейшее накопление материала, возможно, изменит характер статистической закономерности, однако неравномерность распределения сегнетокристаллов по пространственным группам сохранится. Поэтому поиски сегнетокристаллов среди пьезоэлектриков с благоприятной пространственной симметрией всегда будут в этой группе веществ более вероятными.

Физический факультет Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Triebwasser L., Phys. Rev., **101**, 993 (1956).
2. Рез И. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 466 (1957).
3. Guillien R., Compt. Rend., A, **168**, 353 (1932).
4. Matthias B. T., Phys. Rev., **103**, 262 (1956).
5. Couture L., Le Montagner S., Compt. Rend., Acad. Sci (Paris), **242**, 1084 (1956).
6. Чумаков А. А., Копцик В. А., Кристаллография, **4**, 38 (1959).
7. Копцик В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 219 (1956).
8. Копцик В. А., Минаева К. А., Воронков А. А., Соловьев А. Ф., Израиленко А. Н., Попкова Е. Г., Козлова Г. И., Вестн. Моск. гос. ун-та. Сер. мат. и физ., *6*, 95 (1958).

ТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ
Т. XXII ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АН СССР. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ» ЗА 1958 г.

МАТЕРИАЛЫ I ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО СИНТЕЗУ И ИССЛЕДОВАНИЮ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ЯДЕРНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

№ 1

Стр.

Л. М. Шамовский, Л. М. Родионова и А. С. Глушкова. Методика выращивания щелочно-галоидных фосфоров для сцинтилляционных счетчиков 3

А. Н. Никитина, М. Д. Галанин, П. М. Аронович, Т. А. Щеголева и Б. М. Михайлов. Исследование сцинтилляторов, содержащих борорганические соединения 12

Т. В. Тимофеева и С. П. Хормушко. Экраны для регистрации медленных нейтронов. 14

Л. М. Беляев, В. П. Панова, В. А. Перльштейн, В. В. Чадаева и И. Н. Циглер. О выращивании методом Киропулоса спектрометрических кристаллов 21

А. Н. Писаревский и Е. Д. Теренин. О применении отечественных фосфоров для сцинтилляционного счета 23

А. П. Килимов и Н. П. Шиманская. Тушение фотолюминесценции стильбена посторонними веществами 24

И. Я. Кучеров и А. Н. Файдыш. Миграция и передача энергии электронного возбуждения в кристаллах антрацена и нафталина 29

И. М. Розман. Пластмассовые сцинтилляторы 36

Н. А. Адрова, М. М. Котон, Ю. Н. Панов и Ф. С. Флоринский. Сцинтилляционная эффективность карбо- и гетероциклических соединений в пластмассах. 41

М. Н. Медведев, Е. Н. Матвеева и Л. Я. Жильцова. Амплитуды импульсов от пластических сцинтилляторов с различными активаторами 44

Т. П. Беликова и М. Д. Галанин. О механизме переноса энергии в сцинтилляционных пластмассах. 48

И. М. Розман. Зависимость выхода люминесценции пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола от температуры 50

И. М. Розман. Повреждение пластмассовых сцинтилляторов ионизующими излучениями. II. 60

Е. А. Андреещев, Е. Е. Бароии, К. А. Ковырзина, И. М. Розман и В. М. Шония. Пластмассовые сцинтилляторы на основе полистирола. II . . . 67

Н. С. Хлебников. Новые фотоэлектронные умножители 70

А. Е. Меламид. Производство фотоэлектронных умножителей и их элементарные параметры. 78

А. Ф. Виноградов. Сцинтилляционные счетчики с установкой типа «Б». I 83

М. М. Соколов и Н. И. Карабанов. Полевой γ-радиометр СГ-42. 88

Г. М. Дикарева. Сцинтилляционный метод контроля β-загрязненности в присутствии γ-фона. 90

В. С. Филонов. Промышленные образцы детекторов тепловых и быстрых нейтронов. 94

МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ЯДЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

№ 2

Л. Н. Кондратьев, В. Б. Дедов и Л. Л. Гольдин. α-Распад Cm^{242} 99

Е. П. Григорьев, Б. С. Джелепов, А. В. Золотавин, О. Е. Крафт, Б. Кращик и Л. К. Пекер. Распад Tb^{160} и Ho^{160} и схема уровней Dy^{160} 101

Б. С. Джелепов, Б. К. Преображенский, И. М. Рогачев и П. А. Тишкин. Спектр конверсионных электронов диспрозиевой фракции 126

Н. М. Антоньева, А. А. Башилов, Б. С. Джелепов и Б. К. Преображенский. Спектры конверсионных электронов Gd^{151} и Gd^{153} 135

К. Я. Громов, Б. С. Джелепов, А. Г. Дмитриев и Б. К. Преображенский. О распаде $Nd^{140} \rightarrow Pr^{140} \rightarrow Ce^{140}$ 153

З. Бохнацки. Особенность запрещенных β-переходов в деформированных ядрах 158

В. А. Крутов. К теории внутренней конверсии. I 162

В. А. Крутов и К. Мюллер. К теории внутренней конверсии. II 171

В. П. Приходцева и Ю. В. Хольнов. γ-Спектр La^{140} 176

А. А. Башилов, Б. С. Джелепов, П. Д. Новосильцева и Л. С. Червинская. Конверсионный спектр La^{140} 179

В. А. Романов. Прецизионное измерение энергии некоторых линий в спектрах Ir^{192} и $Eu^{152,154}$ 191

Е. П. Григорьев, А. В. Золотавин, П. П. Кузьмин и Е. Д. Павлицкая. О распаде Rh^{106}. 194

В. А. Сергиенко. Сдвоенный магнитно-линзовый спектрометр с улучшенной фокусировкой для регистрации совпадений 198

Б. С. Джелепов, О. Е. Крафт, Б. К. Преображенский и Г. Ф. Юшкевич. Спектры позитронов диспрозиевой фракции 208

Л. В. Густова, Б. С. Джелепов, П. Ф. Ермолов и О. В. Чубинский. Жесткое γ-излучение Na^{24}. 211

Л. К. Пекер. О схемах распада некоторых нечетно-нечетных деформированных ядер. 216

Л. К. Пекер. Об особенностях ядер с малыми параметрами деформации. Свойства $_{76}Os^{190}_{114}$ 228

№ 7

М. А. Листенгартен. Внутренняя конверсия . . . 759
К. Я. Громов, Б. С. Джелепов и Б. К. Преображенский. Конверсионные электроны Yb^{169} . . . 775
А. Г. Сергеев, Э. М. Крисюк, Г. Д. Латышев, В. Д. Воробьев и Т. И. Кольчинская. О схеме уровней Tl^{208} . . . 785
С. С. Васильев и Л. Я. Шавтвалов. β-Спектры короткоживущих изотопов Al^{28} и F^{17} . . . 788
Б. С. Джелепов, Б. К. Преображенский и В. А. Сергиенко. Совпадения конверсионных электронов при распаде $Tb^{155} \rightarrow Gd^{155}$ . . . 791
Б. С. Джелепов, Б. К. Преображенский и В. А. Сергиенко. Совпадения между конверсионными электронами при распаде Lu^{173}. Уточнение схемы распада $Lu^{173} \rightarrow Yb^{173}$ . . . 795
В. И. Барановский, А. Н. Мурин, В. Н. Покровский и И. А. Ютландов. О массовых числах нейтронодефицитных изотопов Tb . . . 808
Г. М. Городинский, А. Н. Мурин и В. Н. Покровский. О значении массового числа изотопов гадолиния с периодом полураспада $T_{1/2} = 52$ дн. и европия с периодом полураспада $T_{1/2} = 4{,}3$ дн. . . . 811
А. Н. Добронравова, Л. М. Крижанский, А. Н. Мурин и В. Н. Покровский. Массовые числа нейтронодефицитных изотопов диспрозия . . . 815
П. М. Арон, А. В. Калямин, А. Н. Мурин и В. А. Яковлев. О новых нейтронодефицитных изотопах редких земель. Изотоп лютеция с массовым числом 167 . . . 817
Г. М. Городинский, А. Н. Мурин, В. Н. Покровский и Б. К. Преображенский. Об изотопе лютеция с массовым числом 173 . . . 818
Е. П. Григорьев, Б. С. Джелепов и А. В. Золотавин. Относительные интенсивности γ-переходов Ho^{160} . . . 821
А. П. Комар, Г. А. Королев и Г. Е. Кочаров. Изучение нижних возбужденных уровней Th^{230} путем $\alpha = e_K$-совпадений . . . 824
Ю. А. Александров. Исследование Cs^{134} методом совпадений . . . 827
Е. П. Григорьев, Б. С. Джелепов А. В. Золотавин, В. Я. Мишин, В. П. Приходцева, Ю. В. Хольнов и Г. Е. Щукин. Излучение As^{74} . . . 831
А. И. Лебедев, А. Н. Силантьев и И. А. Ютландов. γ-Спектр Lu^{171} . . . 839
Б. С. Джелепов, Н. Н. Жуковский, И. Ф. Учеваткин и С. А. Шестопалова. Новые данные об относительных интенсивностях γ-линий Ra, находящегося в равновесии с продуктами распада . . . 841
Е. А. Хольнова. Определение чисел γ-квантов на распад La^{140} . . . 848
О. И. Григорьев, Б. С. Кузнецов, Н. С. Шиманская и И. А. Ютландов. Определение отношения L/K для Dy^{159} и Er^{165} и оценка энергии переходов $Dy^{159} \rightarrow Tb^{159}$ и $Er^{165} \rightarrow Ho^{165}$ . . . 850
Н. Н. Делягин и В. С. Шпинель. Время жизни первого возбужденного состояния ядра Mg^{24} . . . 861
А. В. Гнедич, Л. Н. Крюкова, В. В. Муравьева, В. С. Шпинель и В. И. Шумшуров. К вопросу о допплеровском уширении линий конверсионных электронов, испускаемых ядрами отдачи . . . 867
А. К. Вальтер, И. Я. Малахов, П. В. Сорокин и А. Я. Таранов. Упругое рассеяние протонов ядрами Si^{28}. Спин и четность уровней 4,31 и 4,73 MeV ядра P^{29} . . . 871
Ш. Салаи и Д. Берени. β-Спектрометр тороидально-секторного типа . . . 877
М. П. Авотина и О. И. Сумбаев. Прецизионные измерения энергий γ-линий 1,17 и 1,33 MeV Co^{60}; 482 keV Hf^{181}; 158 и 208 keV Au^{199} . . . 879
А. И. Мухтаров и Ю. С. Перов. Рассеяние продольно-поляризованных электронов и позитронов на поляризованных электронах . . . 883
Б. К. Керимов и И. М. Наджафов. Тормозное излучение продольно-поляризованного электрона . . . 886

№ 8

Н. М. Антоньева, А. А. Башилов, Б. С. Джелепов и Б. К. Преображенский. Спектр конверсионных электронов Gd^{149} . . . 895
Н. М. Антоньева, А. А. Башилов, Б. С. Джелепов и Б. К. Преображенский. Спектры конверсионных электронов Gd^{147} и Eu^{147} . . . 906
В. К. Адамчук, А. А. Башилов и Б. К. Преображенский. Коэффициенты внутренней конверсии некоторых ядерных переходов в Eu^{147} и Eu^{149} . . . 919
Е. П. Григорьев, Б. С. Джелепов, А. В. Золотавин и В. Я. Мишин. Спектр конверсионных электронов As^{73} . . . 927
Б. С. Джелепов, Б. К. Преображенский, И. М. Рогачев и П. А. Тишкин. Спектр конверсионных электронов цериевой фракции . . . 931
И. С. Днепровский и Г. М. Колесов. Конверсионные электроны некоторых нейтродефицитных изотопов Ho и Er . . . 935
М. П. Глазунов и Б. Ф. Гулев. Исследование излучения Eu^{155} . . . 941
Б. С. Джелепов, Б. К. Преображенский и В. А. Сергиенко. Совпадения конверсионных электронов при распаде $Eu^{177} \rightarrow Sm^{147}$ . . . 945
Б. С. Джелепов, Б. К. Преображенский и В. А. Сергиенко. Совпадения конверсионных электронов при распаде $Tu^{167} \rightarrow Er^{167}$ . . . 949

И. М. Банд, Л. Н. Зырянова и Ю. П. Суслов. Таблицы функций, необходимых для определения вероятности разрешенного и запрещенного L-захвата ядер 952
А. С. Басина, К. А. Баскова, Б. С. Джелепов и М. А. Долгобородова. Исследование углового распределения γ-квантов при аннигиляции позитронов в жидком водороде и гелии 968
Э. М. Крисюк и Г. Д. Латышев. Компенсация магнитного поля Земли . . . 976
Э. В. Теодорович. Объемные поправки к лэмбовскому смещению уровней энергии 985
А. И. Жерновой, Ю. С. Егоров и Г. Д. Латышев. Оценка точности измерения магнитного поля методом нутации 988
А. И. Жерновой и Г. Д. Латышев. Новый метод измерения спин-решеточного времени релаксации жидкостей 993
А. И. Жерновой и Г. Д. Латышев. Новый метод измерения спин-спинового времени релаксации жидкостей 994
В. С. Шпинель. Смещение уровней и вероятности соответственных β- и γ-переходов в нечетных ядрах 995
А. Г. Берковский, Л. Г. Лейтейзен и В. Г. Польский. Промышленные фотоэлектронные умножители с улучшенным временным разрешением и большими выходными токами 1002
А. Г. Берковский, И. Я. Брейдо, Б. М. Глуховской, О. С. Королькова, Л. Г. Лейтейзен и Е. И. Тарасова. Новые данные о промышленных типах фотоэлектронных умножителей для сцинтилляционных спектрометров . . . 1005
В. А. Филимонов. Λ-нуклонные силы и энергия связи Λ-частицы в гиперядрах 1009

МАТЕРИАЛЫ ВСЕСОЮЗНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ФИЗИКЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ
№ 3

Г. И. Сканави, Я. М. Ксендзов, В. А. Тригубенко и В. Г. Прохватилов. Несегнетоэлектрические диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью. 235
Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская и Е. Д. Шолохова. Поляризация и диэлектрические потери в некоторых твердых растворах первого и второго рода 236
Я. М. Ксендзов. Влияние примесей на электрические свойства рутила . . . 237
Н. С. Фастов и Б. Н. Финкельштейн. Релаксационная теория электрической поляризации. 249
А. Е. Глауберман. Теория систем с нецентральным законом взаимодействия частиц. 254
А. Е. Глауберман и И. М. Спитковский. О поляризации ионного смещения в сложных ионных кристаллах 260
В. Н. Лозовский. Тепловая ионная поляризация и медленные процессы в твердых диэлектриках. 263
А. А. Боргардт. Ориентационная поляризация дипольных газов, растворов и жидкостей с учетом внутреннего поля 268
И. Ц. Ляст. Механизм релаксационных диэлектрических потерь в кристаллогидратах. 276
В. Х. Козловский. Структурные потери в аморфных диэлектриках 279
К. А. Водопьянов и И. Г. Ворожцова. Диэлектрические потери в слюде мусковите с минералогическими включениями лимонита и биотита на высокой частоте. 283
К. А. Водопьянов и Г. И. Галибина. Диэлектрические потери в простых и смешанных щелочно-галоидных кристаллах на высокой частоте 288
Б. Н. Мацонашвили. Диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и электропроводность щелочно-галоидных монокристаллов 296
М. С. Косман и Н. А. Петрова. Диэлектрическая проницаемость каменной соли при высоких температурах 311
М. С. Косман и И. А. Гессе. Диэлектрическая проницаемость окиси цинка с примесью окиси висмута 315
А. М. Каштанова и Г. И. Сканави. Диэлектрическая проницаемость висмутатов некоторых металлов 319
Г. М. Коваленко. О влиянии шлифовки на диэлектрические свойства поликристаллического титаната бария 321
Г. П. Михайлов и А. М. Лобанов. Диэлектрические потери и поляризация полимеров. 323
О. Б. Птицын, Т. М. Бирштейн и Ю. А. Шаронов. Теория дипольных моментов полимерных молекул. 324
С. П. Кабин и Г. Н. Михайлов. Диэлектрические потери кристаллических неполярных полимеров. 325
А. Н. Губкин и Г. П. Сканави. Получение и свойства новых электретов из неорганических диэлектриков 330
К. В. Филиппова. Исследование электрических и оптических свойств электретированных полимеров. 343

И. С. Желудев и В. М. Фридкин. О фотоэлектретном и термофотоэлектретном состояниях в монокристаллах серы 352
Ю. Я. Янсон. О многокомпонентных органических электретах 359

№ 4

В. А. Чуенков. Поведение валентных кристаллов типа германия в сильном электрическом поле 363
В. А. Чуенков. К выводу критерия нарушения электрической прочности ионных кристаллов из кинетического уравнения 369
Ю. И. Горкун и К. Б. Толпыго. Поляронная теория пробоя ионных диэлектриков. 377
С. М. Брагин. Электрическая прочность полиэтилена при высоких частотах 387
А. А. Воробьев и Г. А. Воробьев. О некоторых процессах при электрическом пробое твердых диэлектриков 392
А. А. Воробьев и Г. А. Воробьев. Исследование электрического пробоя каменной соли, содержащей центры окраски 397
Е. А. Конорова и Л. А. Сорокина. Зависимость электрической прочности щелочно-галоидных кристаллов KBr и KCl от температуры 401
В. Д. Кучин. Температурная зависимость электрической прочности ионных кристаллов при электрической форме пробоя 404
Е. А. Конорова, В. В. Краснопевцев и Г. И. Сканави. К температурной зависимости импульсной электрической прочности некоторых поликристаллических диэлектриков 408
Г. А. Андреев. Осциллографическое исследование теплового пробоя каменной соли на постоянном напряжении 415
А. В. Астафуров. Электрический пробой толстых слоев льда на импульсах 419
К. К. Сончик. О времени запаздывания разряда в ионных кристаллах . . . 423
И. Е. Балыгин. Электрический пробой титансодержащего керамического материала с диэлектрической проницаемостью 80 427
И. Е. Балыгин. Некоторые закономерности электрического пробоя жидких диэлектриков. 433

МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

И. М. Бронштейн. Отражение электронов и вторичная электронная эмиссия от некоторых металлических поверхностей в области малых энергий первичных электронов. 441
Н. Г. Находкин и А. И. Новосельская. Исследование структуры и свойств клинообразных пленок Ge, Cr и Bi в связи с их вторичноэмиссионными свойствами. 448
Н. Г. Находкин и В. А. Романовский. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии KCl от толщины слоя 454
А. И. Пятницкий. О прохождении электронов через тонкие пленки стекла 456
А. И. Пятницкий. Вторичная электронная эмиссия сурьмяно-цезиевых эмиттеров «на прострел» 464

№ 5

Н. Б. Горный. Исследование дискретных потерь энергии электронов в Mg, MgO, BeO и Ge 475
С. А. Фридрихов и Г. Н. Горячева. Вторичная электронная эмиссия монокристаллов щелочно-галоидных соединений при малых энергиях первичных электронов 486
Б. Н. Попов и В. Ф. Коливердов. Вторичная эмиссия окиси тория, активированной барием. 496
Е. Г. Кормакова и В. Г. Павловская. Поведение сложных эмиттеров вторичных электронов при длительной их работе 505
Л. Г. Лейтейзен, А. Г. Берковский, Б. М. Глуховский, О. С. Королькова и Е. И. Тарасова. О некоторых характеристиках новых промышленных типов ФЭУ. 513
Р. М. Аранович и А. И. Пятницкий. Вторичная эмиссия из сложных эмиттеров при больших коэффициентах вторичной эмиссии 518
В. Н. Лепешинская и Т. М. Сукова. О некоторых особенностях кривых задержки пленочных вторично-эмиссионных катодов 528
В. Л. Борисов и В. Н. Лепешинская. Вторично-эмиссионные свойства магниевых и бериллиевых сплавных эмиттеров после кратковременной активировки. 534
И. Р. Закирова и С. А. Фридрихов. Кинетика накопления заряда поверхностью диэлектрика при облучении электронным пучком 546
М. Л. Капица. Особенности распределения вторичных электронов по скоростям с металлических поверхностей, покрытых пленками окислов . . . 557
А. А. Мостовский, О. Б. Воробьева и К. А. Майская. Некоторые свойства многощелочных фотокатодов. 561
П. Г. Борзяк, В. Ф. Бибик и О. Г. Сарбей. Фотоэлектронная эмиссия некоторых полупроводниковых и металлических катодов с уменьшенной работой выхода. 566

П. А. Соболева. Исследование фотокатодов методом радиоактивных индикаторов . . . 576
А.П. Комар и Ю. Н. Таланин. Картины автоэлектронной эмиссии кристаллов карбидов вольфрама и молибдена . . . 580
В. Н. Шредник. Адсорбция циркония и бария на вольфраме и работа выхода электронов . . . 594
А. М. Бонч-Бруевич, Е. С. Гришин и У. Б. Солтамов. О возможности применения катодопроводимости для усиления электрических сигналов . . . 605
П. С. Горбань. Оптические свойства слоев карбонатов щелочноземельных металлов . . . 607
А. П. Мельников, А. В. Морозов, Б. Н. Попов и А. А. Маклаков. Прессованные катоды на основе алюминатов и вольфраматов бария — кальция 613
С. Н. Койков и А. Н. Цикин. Пробой тонких слоев алунда . . . 622
Ю. К. Шалабутов. Нестационарные процессы в подогревателях . . . 628
Л. А. Тимошин. Конструкция вибропрочного подогревателя с повышенным сроком службы для высокотемпературных катодов . . . 640
Г. Я. Пивоваров и Ю. А. Семенов. Некоторые технологические способы уменьшения токов утечки катод — подогреватель . . . 642

МАТЕРИАЛЫ XI ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

№ 6

С. Л. Мандельштам. Вступительное слово . . . 647
С. Э. Фриш. Развитие советской спектроскопии за 40 лет . . . 650
И. И. Собельман и Е. Л. Фейнберг. Оптические эффекты коллективных колебаний электронов в металлах . . . 654
С. Э. Фриш и И. П. Богданова. Возбуждение спектральных линий в отрицательном свечении газового разряда . . . 659
М. Г. Веселов и И. Б. Берсукер. Адиабатическое приближение в квантовой теории атомов . . . 662
П. А. Юцис, Я. И. Визбарайте, В. И. Кавецкис и И. В. Батарунас. Приближение модели двухэлектронных состояний и так называемая аномалия в спектрах углерода; азота и кислорода . . . 665
М. И. Петрашень и Т. Л. Гутман. Одноэлектронные волновые функции Tl в некоторых кристаллах . . . 668
Л. А. Вайнштейн. Вычисление одноэлектронных волновых функций и сил осцилляторов на электронной счетной машине . . . 671
Л. В. Гурвич и И. В. Вейц. Определение энергий диссоциации молекул на основании изучения равновесия их диссоциации в пламенах . . . 673
И. В. Дворникова. Зависимость полной интенсивности спектральных линий от абсолютной концентрации атомов в дуговом разряде . . . 677
И. М. Нагибина. Определение относительных сил осцилляторов в дуговом разряде по ширине спектральных линий . . . 681
Ю. П. Донцов и Л. А. Коростылева. Изотопическое смещение в спектрах церия и циркония . . . 683
Н. Г. Морозова и Г. П. Старцев. Изотопическое смещение линий в спектре ионизованного урана . . . 686
Н. И. Калитеевский, В. П. Перель и М. П. Чайка. О точности определения констант сверхтонкой структуры из оптических измерений . . . 692
Л. В. Лесков и Л. П. Васильева. О методе измерения температуры по полосатым спектрам молекул . . . 696
Ю. М. Каган. О движении ионов в плазме . . . 702
Н. Р. Батарчукова. О возможности использования спектральных линий в качестве нормалей длин волн и эталона длины . . . 708
А. М. Шухтин и В. С. Егоров. Наблюдения аномальной дисперсии при кратковременных процессах . . . 711
В. И. Коган. К теории уширения спектральных линий в плазме . . . 714
Л. А. Вайнштейн, В. Г. Колошников, М. А. Мазинг, С. Л. Мандельштам и И. И. Собельман. Об уширении и сдвиге спектральных линий в высокоионизованной плазме . . . 718
А. А. Лабуда, Е. Г. Мартынов и П. Г. Некрашевич. Об измерении температуры облака светящихся паров при импульсных электрических разрядах . . . 720
Ю. П. Островский, П. П. Пенкин и Л. П. Шабанова. Измерение сил осцилляторов в спектрах атомов . . . 725
Н. Н. Соболев, А. В. Потапов, В. Ф. Китаева, Ф. С. Файзуллов, В. П. Алямовский, Е. Т. Антропов и И. Л. Исаев. Спектроскопическое исследование состояния газа за ударной волной . . . 730
В. К. Прокофьев. Новейшие спектральные приборы СССР . . . 737
Г. Бартельс. О спектре оптически плотной плазмы . . . 742
И. Б. Берсукер. Вероятности оптических переходов в атомах и молекулах с поляризующимся остовом . . . 749
А. А. Колюбин. Спектр испускания продуктов распада углеводородов и спиртов жирного ряда в безэлектродном разряде . . . 753

№ 9

М. Н. Адамов, М. Г. Веселов и Т. К. Ребане. Расчеты электрических и магнитных свойств сложных молекул на основе модели свободных электронов. 1015
Л. А. Боровинский. Расчеты спектров поглощения молекул ненасыщенных углеводородов на основе металлической модели 1019
Л. М. Свердлов, М. Г. Борисов, Ю. В. Клочковский, Е. П. Крайнов, В. С. Кукина, Н. В. Тарасова. Теория колебательных спектров непредельных соединений. 1023
И. И. Собельман. О квантовомеханической теории интенсивности линий комбинационного рассеяния. 1026
М. А. Ковнер и Б. Н. Снегирев. Интенсивности и деполяризации в спектрах комбинационного рассеяния C_6H_6, C_6D_6 и симм. $C_6H_3D_3$ 1030
Б. И. Степанов. О соответствии полос поглощения и люминесценции сложных молекул. 1034
В. Л. Левшин и Е. Г. Баранова. Различные виды концентрационного тушения и возможность их разделения 1038
М. Д. Галанин и З. А. Чижикова. К вопросу о соотношении между интегралом Кравца и длительностью возбужденного состояния молекул 1043
Б. Я. Свешников, В. М. Широков, Л. А. Кузнецова и П. И. Кудряшов. О кинетике тушения флуоресценции растворов посторонними веществами. 1047
Б. С. Непорент. Действие легких газов на электронные спектры поглощения и взаимодействие между молекулами ароматических соединений 1051
В. И. Данилова, В. Д. Гольцев и Н. А. Прилежаева. Спектральные исследования межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия нитро- и аминогрупп в некоторых производных бензола 1054
П. П. Шорыгин и З. Ф. Ильичева. О зависимости спектров ароматических нитросоединений от угла поворота нитрогруппы вокруг связи C — N 1058
М. М. Сущинский. Исследование колебательных спектров в области валентных колебаний CH. 1063
В. Д. Богданов и М. М. Сущинский. Коэффициенты ангармоничности и резонансное взаимодействие внутренних колебаний групп CH 1067
А. И. Соколовская и П. А. Бажулин. Исследование температурной зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния света 1068
В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. А. Мельников и А. Ф. Платэ. Спектры комбинационного рассеяния некоторых непредельных циклических углеводородов. 1073
Р. Р. Шагидуллин. Колебательные спектры некоторых фосфорорганических соединений. 1079
В. В. Обухов-Денисов, Н. Н. Соболев и В. П. Черемисинов. Спектр комбинационного рассеяния стеклообразной двуокиси германия 1083
Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб. Исследование влияния различных элементов на строение силикатных стекол методом комбинационного рассеяния света 1086
Б. И. Степанов и Я. С. Хващевская. Спектроскопия отрицательных потоков лучистой энергии. 1089
О. В. Фиалковская. Инфракрасные спектры поглощения и теплового излучения некоторых молекулярных соединений в различных агрегатных состояниях. 1093
Е. П. Маркин и Н. Н. Соболев. Ифракрасный спектр отражения борного ангидрида при высоких температурах 1097
А. Н. Теренин, В. Н. Филимонов и Д. С. Быстров. Инфракрасные спектры поглощения молекулярных соединений с галогенидами металлов 1100
В. М. Чулановский. К вопросу об определении понятия «водородная связь» 1103
В. И. Малышев и В. Н. Мурзин. Исследования водородной связи в гликолях и катехолах. 1107
А. И. Стеханов. Структура полосы OH-колебаний в спектрах кристаллов, содержащих водородную связь 1109
А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков. Инфракрасные спектры поглощения литийорганических соединений. Межмолекулярная литиевая связь 1110
И. П. Новак. Изучение межмолекулярного взаимодействия в полиэтилене при помощи инфракрасных спектров поглощения 1114
М. П. Лисица и В. Н. Малинко. Влияние температуры и агрегатного состояния на инфракрасное поглощение четыреххлористого углерода 1117
И. В. Демиденкова и Л. Д. Щерба. Изменение в инфракрасном спектре аммиака при переходе из газообразного в жидкое состояние 1122
Е. Н. Васенко, А. П. Чернявская и Н. В. Черная. Инфракрасные спектры солевых растворов. 1125
М. Е. Мовсесян, М. П. Кабачник, С. Т. Иоффе и К. В. Вацуро. Исследование кето-цис-транс-энольного равновесия при помощи спектров инфракрасного поглощения. 1126

А. А. Бабушкин. Спектроскопические исследования строения некоторых комплексных соединений. 1131
В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский и В. И. Шимулис. Спектроскопические методы исследования каталитических превращений на пленках металлов . . 1136
А. А. Морозов, А. В. Мельников и Ф. И. Скрипов. Методика свободной ядерной индукции в слабых магнитных полях в применении к некоторым задачам радиоспектроскопии высокой разрешающей силы 1141
Н. Г. Ярославский и А. Е. Станевич. Вращательный спектр паров H_2O в области 50 ÷ 1500 μ (200 ÷ 7 $см^{-1}$) 1145
В. Г. Веселаго. Определение структуры молекулы HOSe из ее вращательного микроволнового спектра. 1150
И. А. Мухтаров. Вращательные постоянные молекул $FH_2C - CH_2Cl^{35}$ . . . 1154

№ 11

Л. А. Вайнштейн и Г. Г. Долгов. Измерение и расчет поляризации свечения при возбуждении атомов гелия электронным ударом 1294
В. Лохте-Хольтгревен. Излучение отрицательного иона водорода 1297
Ан Мен Док, М. Ф. Вукс и Д. С. Недзвецкий. Спектроскопическое изучение вращательной подвижности молекул в квазижидких кристаллах камфена и трициклена. 1302
Б. А. Пятницкий. Спектры фосфоресценции некоторых ароматических кислот при температуре жидкого воздуха 1304
Н. А. Ирисова. Определение вращательных постоянных CH_3GeCl_3 из его сверхвысокочастотного спектра поглощения 1307
В. С. Машкевич. Метод квазинормальных координат в оптике кристаллов . . . 1308
А. Ф. Прихотько. Спектральные исследования кристаллов 1312
М. С. Бородин и М. С. Соскин. Связь поглощения и дисперсии в кристаллах на примере 1,2-бензантрацена. 1316
И. В. Абаренков. Квантово-механический расчет F-центров в щелочно-галоидных кристаллах. 1320
А. А. Шаталов. Свойства и строение исходных соединений F-центров в процессе их коллоидной коагуляции 1324
И. З. Фишер. Условия существования и спектроскопического проявления экситона в полупроводнике 1329
Н. Д. Жевандров. Исследование роли локализованных и свободных экситонов в люминесценции молекулярных кристаллов поляризационными методами 1332
Ю. Е. Перлин. Примесное рассеяние света в кристаллах при низких температурах. 1337
М. Ф. Дейген. Парамагнитный резонанс примесных центров в ионных кристаллах. 1341
М. Л. Кац. Спектры поглощения и излучения щелочно-галоидных кристаллов, содержащих примесные ионы с изоэлектронными оболочками 1347
Ч. Б. Лущик и Н. Е. Лущик. Спектроскопия центров люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах, активированных ртутеподобными ионами. 1351
Э. Грийо и М. Банси-Грийо. Флуоресценция чистого сернистого кадмия при низких температурах 1356

МАТЕРИАЛЫ VI СОВЕЩАНИЯ ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ)

А. Н. Теренин. Вступительное слово. 1366
Б. И. Степанов. Связь спектров люминесценции и поглощения сложных молекул. 1367
Б. С. Непорент. Связь между спектрами поглощения и люминесценции многоатомных молекул. 1372
М. Н. Аленцев и Л. А. Пахомычева. Соотношение между спектрами люминесценции и поглощения водного раствора флуоресцеина 1377
Б. И. Степанов и П. А. Апанасевич. О понятиях фотолюминесценции и рассеяния. 1380
Н. Г. Бахшиев. Внутреннее поле и свойства спектров сложных молекул в растворах. 1387
Л. Г. Пикулик и М. А. Соломахо. Температурные зависимости электронных спектров у некоторых фталимидов 1391
Ю. И. Чекалинская. Люминесценция порошкообразных объектов 1395
А. М. Самсон. Резонансное свечение вещества в конечных объемах 1399
Б. Я. Свешников и П. И. Кудряшов. О зависимости поляризации длительного свечения органических веществ от вязкости раствора 1403
Г. П. Гуринович и А. Н. Севченко. Зависимость степени поляризации от длины волны флуоресценции 1407
А. М. Саржевский и А. Н. Севченко. О поляризации люминесценции фталимидов 1412
П. Ф. Непочатых. Об особенностях свечения дифурилполиенов 1417

МАТЕРИАЛЫ II ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВУ

№ 12

Р. Е. Пасынков. К вопросу о квантово-механической теории сегнетоэлектричества . . . 1422

И. В. Лягин и Я. И. Гейвашович. К вопросу о зависимости диэлектрической постоянной сегнетоэлектриков от электрического поля . . . 1424

Н. С. Новосильцев. Фазовая траектория колебательного контура с сегнетоэлектриком . . . 1427

В. А. Жирнов. К теории доменных стенок сегнетоэлектриков . . . 1431

Н. Ф. Шмойлов. Апериодическое воздействие на конденсатор с сегнетоэлектриком . . . 1433

И. Н. Беляев. Зависимость сегнетоэлектрических свойств кристаллов типа перовскита от характера химической связи . . . 1436

И. С. Желудев и А. С. Сонин. К вопросу о поиске новых сегнетоэлектриков 1441

А. Л. Ходаков и М. Л. Шолохович. Получение и диэлектрические свойства монокристаллов некоторых твердых растворов титаната и станната бария 1445

М. Л. Шолохович и В. И. Варичева. Исследование системы PbO — BaO — B_2O_3 — TiO_2 . . . 1449

М. А. Блохин и А. Т. Шуваев. Исследование соединений со структурой перовскита по рентгеновским спектрам . . . 1453

А. Ф. Яценко. Инфракрасные спектры поглощения сегнетоэлектрических кристаллов типа перовскит . . . 1456

М. С. Косман и Э. В. Бурсиан. О природе центров окраски в кристаллах титаната бария . . . 1459

И. А. Трифонов. Высокотемпературное полиморфное превращение титаната бария . . . 1462

И. С. Желудев, В. В. Гладкий, Л. З. Русаков и И. С. Рез. О нелинейных свойствах монокристаллов $BaTiO_3$ с добавками Pb и монокристаллов триглицинсульфата в сильном электрическом поле . . . 1465

В. Л. Инденбом и М. А. Чернышева. Индивидуальные характеристики доменов сегнетовой соли . . . 1469

И. С. Рез. Некоторые результаты поиска новых пьезоэлектриков . . . 1472

Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов и С. П. Соловьев. Влияние различных факторов на температуру Кюри сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита . . . 1476

И. Г. Исмаилзаде. Кристаллическая структура системы $BaTiO_3$ — $LaAlO_3$ 1483

И. Г. Исмаилзаде. Кристаллическая структура ниобатов и танталатов двухвалентных металлов и их твердых растворов . . . 1485

О. И. Прокопало и Е. Г. Фесенко. Исследование свойств твердых растворов титаната и феррата бария и свинца . . . 1488

И. Н. Крайник. Антисегнето- и сегнетоэлектрические свойства некоторых твердых растворов на основе ниобата натрия . . . 1492

А. М. Черепанов, С. В. Богданов и Р. Я. Разбаш. Сегнетокерамика с высокой температурой Кюри . . . 1497

С. В. Богданов, Г. М. Коваленко, Р. Я. Разбаш и А. И. Черепанов. Диэлектрические свойства твердых растворов тройной системы $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ — $BaSnO_3$ . . . 1500

В. А. Исупов. Фазовые переходы в твердых растворах танталата натрия в ниобате натрия . . . 1504

Г. М. Коваленко, С. В. Богданов и А. М. Черепанов. Влияние примесей Fe_2O_3, SrO, SnO_2, ZrO_2 и $BaSnO_3$ на характеристики петли диэлектрического гистерезиса поликристаллического $BaTiO_3$ и твердых растворов $BaTiO_3$—$PbTiO_3$ . . . 1508

А. И. Медовой. Нелинейные свойства ряда твердых растворов системы (Ba, Sr) (Ti, Sn)O_3 . . . 1512

Л. А. Шувалов, М. М. Качкачева, Л. З. Русаков и И. С. Желудев. Низкотемпературная поляризация керамики из титаната бария . . . 16

И. С. Рез, Е. Г. Смажевская и М. М. Качкачева. К вопросу о получении пьезокерамики для работы при повышенных температурах . . . .

И. В. Иванов и В. М. Петров. Метод измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь сегнетоэлектриков в однородных полях СВЧ (диапазон 3000 MHz) . . . 152 4

А. Л. Ходаков. Осциллографический метод изучения мгновенных параметров нелинейных конденсаторов . . . 1527

А. А. Обухов. Частотная зависимость нелинейности твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ . . . 1531

Т. И. Вербицкая и Л. М. Александрова. Сегнетокерамика с диэлектрической проницаемостью до 45 000 . . . 1534

В. А. Концик, К. А. Минаева и Б. А. Струков. Диэлектрические исследования кристаллов сегнетоэлектриков на малых образцах . . . 1537

DATE DUE

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.